THE LIBRARY

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

J. of Physical Chem., U.S.S.R.
(Zhur. fiz. Khim.)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXI

7

ВЫПУСК

ИЮЛЬ 1947

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

PABS by The Book Shop Bindery • 5809 W. Division St. • Chicago 51, Ill.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. И. БГОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Редакторы:

Н. Н. СЕМЕНОВ и М И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва 19 Волхонка, 14

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ И. Г. РЫСС И М. М. СЛУЦКОЙ

«КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Журнал физической химии 21, 1947 г.

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
550	18 сн.	$HF : H_3BO_3 = 1$	$HF : H_3BO_3 = 4$
551	22 св.	BF'_3	BF'_4
553	Сноска **	в 2,303 меньше	в 2,303 раза меньше
»	2 св.	$\frac{\partial \lg}{\partial} \Delta\varphi = \frac{0,4343}{\varphi + (4m_1 - m_2)\omega N}$	$\frac{\partial \lg x}{\partial V} \Delta V = \frac{0,4343}{V + (4m_1 - m_2)\omega / N}$
»	16 св.	$V_1 - V_3$	$V_1 - V_2$
»	18 св.	$\frac{\omega}{N}(m_1 - m_2)$	$\frac{\omega}{N}(4m_1 - m_2)$
»	21 св.	$\lg c = (\ )$	$\lg x = f(\vartheta)$
»	34 св.	$4n_1$	$4m_1$
555	табл. 19	2,15 (V для $\vartheta = 200$)	3,15
557	на рисунке 2 пропущены обозначения	1 — опыты с KBF_4 2 — опыты с 1 м $NaBF_4$ 3 — опыты с 0,034 м $NaBF_4$ 4 — опыты с $KBF_4 + NaNO_3$	
»	табл. 20 заголовок	$m_2 = 0,01856$	$m_2 = 0,01853$

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПЛАМЕНИ АЦЕТИЛЕНА

Е. Кондратьева и В. Кондратьев

Успешное применение каталитического метода для обнаружения и измерения концентрации атомов H в водородных пламенах [1] позволяет надеяться на эффективность этого метода также и в применении к другим пламенам. Особенный интерес представляют пламена углеводородов ввиду того огромного теоретического и практического значения, какое имеет изучение механизма этих пламен. Поэтому всякий новый экспериментальный метод здесь особенно ценен.

В качестве объекта исследования нами было взято пламя ацетилена, изучавшееся уже в нашей лаборатории [2].

Методика эксперимента

Для того чтобы избежать высоких температур, характерных для ацетиленовых пламен, как и раньше, нами изучались ацетилено-воздушные пламена, горящие в кварцевом сосуде, при давлениях в несколько миллиметров ртутного столба (струйный метод). Был использован тот же реакционный сосуд и те же термопары, что и в наших последних опытах с водородными пламенами. В качестве катализатора применялся $ZnO \cdot Cr_2O_3$. Ацетилен получался действием воды на размельченный карбид кальция и после пробулькивания через растворы двухромокислого калия, едкого натра и азотнокислой меди собирался в газометре с насыщенным водным раствором хлористого натрия. Перед поступлением в реакционный сосуд ацетилен сушился фосфорным ангидридом. Воздух содержался в отдельном газометре и также осушался (серной кислотой и фосфорным ангидридом). Сухие ацетилен и воздух через вентили, регулирующие скорость их подачи и, следовательно, состав реакционной смеси и давление в реакционном сосуде, поступали в смеситель и далее в реакционный сосуд. Из последнего газ откачивался масляным насосом, проходя через съемную ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, в которой конденсировались оставшийся несгоревшим ацетилен, углекислота, вода и другие конденсирующиеся продукты реакции.

Давление газа в реакционном сосуде измерялось манометром, наполненным парафиновым маслом; при пересчете на миллиметры ртутного столба показания манометра делились на число 15,5 (равное отношению плотностей ртути и масла). Температура внутри реакционного сосуда измерялась с помощью одной из двух термопар (контрольной), составлявших термоэлектрический зонд. Конец второй термопары на длине в 5 мм покрывался $ZnO \cdot Cr_2O_3$. Опыты велись при давлениях в интервале 4,8—10,6 мм Hg, температурах 650—800° C (максимальные температуры, отвечающие центру реакционной зоны) и при составах ацетилено-воздушной смеси, отвечающих значениям величины

$$\alpha = \frac{(O_2)}{2{,}5\,(C_2H_2)}$$

[(O_2) и (C_2H_2) — объемы ежесекундно поступающих в реакционный сосуд кислорода и ацетилена] от 0,36 (богатые смеси) до 6,54 (бедные смеси).

Наблюдавшиеся нами максимальные разогревы, измеряющиеся разностью температур каталитической и контрольной термопар ΔT, составляли несколько десятков градусов. Прежде всего нужно было убедиться в том, что эти разогревы обусловлены рекомбинацией активных центров, а не гетерогенной реакцией, идущей на поверхности катализатора. Рекомбинационная природа разогрева явствует из ярко выраженного «тушащего» действия зонда, заключавшегося в значительном уменьшении яркости пламени при введении зонда в зону горения и связанного с торможением реакции, очевидно вследствие отсасывания активных центров, адсорбирующихся (рекомбинирующих) на поверхности ката-

лизатора. Аналогичное тормозящее действие зонда нами было установлено и для водородных пламен, где связанное с торможением реакции уменьшение процента выгорания можно было обнаружить по увеличению давления в реакционном сосуде [3]. Горение ацетилена в воздухе в условиях наших опытов идет практически без изменения давления. Поэтому здесь о торможении реакции можно было судить либо производя непосредственные измерения процента выгорания, либо по ослаблению свечения. Параллельный ход ослабления свечения и уменьшения разогрева, аналогичный ходу Δp и ΔT в случае водородного пламени (рис. 2 [3]), явствует из следующей таблички, где приведены значения ΔT и яркость пламени (качественно), наблюдающиеся при помещении зонда на различных расстояниях l от конца обогреваемой части реакционного сосуда:

l см	0	2	3	4	5	6	7	8	10
ΔT	0	4	9	12	12	8	3	7	2
яркость пламени	ярк.	ярк.	ярк.	ярк.	средн.	слаб.	оч. слаб.	средн.	ярк.

($p = 5{,}87$ мм Hg; $\alpha = 2{,}02$; $t^\circ_{max} = 733^\circ$ C).

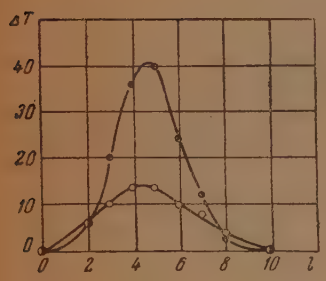


Рис. 1

Как видно из этой таблички, минимум ΔT совпадает с минимумом яркости пламени, из чего следует прямая связь между величиной разогрева и скоростью горения.

Тушащее действие зонда особенно резко выражено в случае более богатых смесей: при $\alpha < 1$ введением зонда пламя может быть совершенно погашено. Кроме того, как и в случае водородных пламен, действие зонда тем заметнее, чем меньше давление и температура (особенно давление). При достаточно больших давлениях кривая $\Delta T : l$ имеет плавный ход. Таковы, в частности, кривые, приведенные на рис. 1, из которых нижняя получена при $p = 7{,}48$ мм, $t^\circ_{max} = 688^\circ$ C и $\alpha = 4{,}05$, верхняя — при $p = 8{,}74$ мм, $t^\circ_{max} = 729^\circ$ C и $\alpha = 2{,}14$. Добавим, что в этих и аналогичных случаях яркость пламени практически не зависит от положения зонда (l). Поэтому можно полагать, что в этих случаях введение зонда в зону горения существенно не влияет на концентрацию активных центров в пламени (это влияние ограничивается лишь сравнительно небольшим объемом, непосредственно окружающим катализатор) и наблюдающийся разогрев ΔT близко соответствует истинной их концентрации.

Другим, еще более убедительным доказательством рекомбинационной природы разогрева является тот установленный нами факт, что измеримый разогрев наблюдается исключительно лишь при наличии пламени. В частности, это явствует из данных табл. 1, из которых видно, что, несмотря на близкие температуры каталитической термопары (t), разогрев $\Delta T = t - t_0$ (t_0 — температура контрольной термопары) при отсутствии пламени ($\alpha < 1$) равен нулю. В этом отношении особенно показательно сравнение опытов № 65 и 87, так как здесь начальные парциальные давления ацетилена и кислорода в горящем газе (№ 87) меньше соответствующих парциальных давлений негорящего газа (№ 65); тем не менее в первом случае наблюдается значительный разогрев, а во втором случае он равен нулю.

Из предыдущего ясно, что наблюдающийся в пламени ацетилена разогрев, по крайней мере в условиях наших опытов (сравнительно

Таблица 1

№ опыта	Пламя	α	p мм	$p_{C_2H_2}$ мм	p_{O_2} мм	t°C	t_0 °C	ΔT	l см
46	Не горит	0,38	6,16	1,08	1,03	713	713	0	5
73	Горит	2,01	9,35	0,36	1,80	707	669	33	3,5
65	Не горит	0,64	8,64	0,95	1,52	657	657	0	5
87	Горит	2,27	7,45	0,25	1,42	658	645	13	3

Примечание. l — то расстояние от конца обогреваемой части реакционного сосуда, на котором измерены приведенные значения t° и t_0°.

низкие температуры и давления), обусловлен практически исключительно рекомбинацией активных центров на поверхности катализатора.

Следующим, значительно более трудным вопросом является вопрос о природе этих активных центров. Спектроскопические исследования ацетилено-воздушного пламени указывают на наличие в нем радикалов OH, CH, C_2 и HCO. Согласно вычислениям Авраменко [2], основанным на измерениях в спектре поглощения гидроксила, средняя концентрация этого радикала в пламени отвечает парциальным давлениям порядка сотых долей миллиметра ртутного столба (при давлениях порядка десятков миллиметров). Что касается концентрации радикалов CH, то наши вычисления [4] из относительных интенсивностей излучения CH и OH в предположении нормальной вероятности излучения CH (порядка 10^8 сек.$^{-1}$) приводят к соотношению $p_{OH} : p_{CH} \geqslant 1000$. Еще меньше (при $\alpha > 1$) концентрация радикалов C_2. Далее, малая интенсивность полос излучения HCO позволяет предположить, что концентрация этого радикала в пламени также не может быть сколько-нибудь значительной.

Наряду с радикалами, обнаруживаемыми непосредственно спектроскопически, в пламени ацетилена нужно предполагать также наличие других активных центров, вероятное на основании тех или иных косвенных соображений. Так, с реакцией гидроксила (и других активных центров) с молекулой ацетилена нужно связать возникновение радикала C_2H. Далее, в результате реакции гидроксила с окисью углерода, присутствующей в пламени ацетилена в значительных концентрациях, возникают атомы H. Возможно, что последние появляются также в результате гипотетической реакции $C_2H + O_2 = CO + HCO \rightarrow 2CO + H$. В условиях пламени атомы H неизбежно дают атомы кислорода (реакция $H + O_2 = OH + O$), появление которых можно связать также с реакцией $CH + O_2 = HCO + O$. Не исключена возможность наличия в пламени ацетилена и других активных центров (например, радикала CH_2).

Что касается концентрации упомянутых активных центров, то она может быть оценена лишь грубо приближенно. Так, допуская стационарность концентрации радикала C_2H и связывая его исчезновение с реакцией с кислородом, мы можем записать условие стационарности в виде:

$$\Sigma k_i p_i p_{C_2H_2} = k p_{C_2H} p_{O_2}^{1/2},$$

где p_i — парциальное давление i-го активного центра типа свободного атома (H, O) или радикала (OH и др.); $p_{C_2H_2}$, p_{O_2}, p_{C_2H} — парциальные давления ацетилена, кислорода и радикала C_2H; k_i и k — константы скорости соответствующих реакций. Ввиду того что константа k вряд ли может быть больше констант k_i, мы на основании предыдущего ра-

венства должны заключить, что при близких $p_{C_2H_2}$ и p_{O_2} концентрация радикала C_2H по порядку величины должна быть не меньше концентрации наиболее распространенного активного центра, каковым, повидимому, является атомарный водород (см. ниже).

Концентрацию атомов H и O в пламени ацетилена мы можем оценить, отправляясь от известной концентрации гидроксила, несомненно стационарной, так же как и концентрации H и O [5]. Связывая возникновение гидроксила с реакцией этих атомов соответственно с кислородом и ацетиленом, а исчезновение гидроксила — с его реакцией с ацетиленом, из условия $\frac{dp_{OH}}{dt} = 0$ мы будем иметь

$$k_H \; p_{O_2} \; p_H + k_O \; p_{C_2H_2} \; p_O = k_{OH} \; p_{C_2H_2} \; p_{OH}.$$

Точно так же, связывая возникновение атомов O с реакцией H с O_2, а исчезновение — с реакцией O и C_2H_2, из условия $\frac{dp_O}{dt} = 0$, мы получим

$$k_H \; p_{O_2} \; p_H = k_O \; p_{C_2H_2} \; p_O$$

и, следовательно,

$$p_H : p_{OH} : p_O = \frac{k_{OH}}{2\,k_H} \cdot \frac{p_{C_2H_2}}{p_{O_2}} : 1 : \frac{k_{OH}}{2\,k_O},$$

или, положив $\frac{p_{C_2H_2}}{p_{O_2}} \approx \frac{1}{2{,}5\,\alpha}$,

$$p_H : p_{OH} : p_O = \frac{k_{OH}}{5\alpha\,k_H} : 1 : \frac{2k_O}{k_{OH}}.$$

Из констант, входящих в это соотношение, известна только константа k_H, для которой Воеводский [6] дает следующую формулу:

$$k_H = 6{,}4 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{18000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Приближенно считая $k_O = k_{OH} = k_1$, где k_1 — константа скорости реакции $OH + H_2 = H_2O + H$, равная [4],

$$k_1 = 7 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{100}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек},$$

и полагая $\alpha = 2$, получим для $T = 1000°$ K

$$p_H : p_{OH} : p_O = 6 : 1 : \frac{1}{2}.$$

Таким образом, согласно нашей приближенной оценке, концентрация атомарного водорода в пламени ацетилена должна быть на один порядок выше концентрации гидроксила; концентрация же атомарного кислорода должна быть одного порядка с концентрацией гидроксила. Как уже указывалось выше, средняя концентрация гидроксила в ацетилено-воздушном пламени при давлении в несколько десятков миллиметров ртутного столба отвечает парциальному давлению порядка сотых долей миллиметра. Следовательно, при этих условиях парциальное давления атомарного водорода должно быть порядка десятых долей, а атомарного кислорода — порядка сотых долей миллиметра. Согласно предыдущему, парциальное давление радикала C_2H должно быть не меньше десятых долей миллиметра. Добавим, что парциальное давление радикалов CH_2, вероятно, не превышает парциального давления радикала CH.

Итак, в результате приближенной оценки концентраций различных активных центров в ацетилено-воздушном пламени мы приходим к заключению, что наибольшую концентрацию, превышающую концентра-

цию остальных активных центров в 10 и более раз, должны иметь атомарный водород и радикал C_2H. Очевидно, о каталитической рекомбинации этих активных центров и связанном с нею разогреве и может только итти речь. Что касается атомарного водорода, то, как известно, вероятность его рекомбинации на $ZnO \cdot Cr_2O_3$ близка к 1. Относительно же рекомбинации радикала C_2H можно строить лишь те или иные предположения, которые, однако, трудно обосновать. Так, можно предположить, что каталитическая рекомбинация C_2H связана с процессом $2C_2H = C_2H_2 + C_2$. Не исключена также возможность каталитической реакции C_2H с кислородом. Обе эти реакции требуют расщепления молекулы C_2H и, следовательно, должны быть сопряжены с некоторой энергией активации. Поэтому вероятность рекомбинации (или реакции) C_2H должна быть заметно меньше 1, что делает вероятным приписывание значительной доли рекомбинационного термического эффекта (если не всего эффекта) атомарному водороду.

Так должно обстоять дело в том случае, когда тепловой баланс каталитической термопары определяется потоком газа. Если же основ-

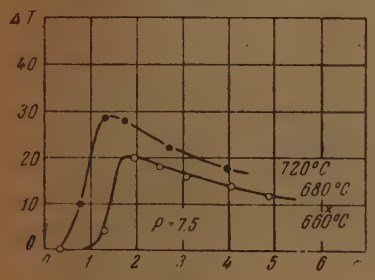


Рис. 2

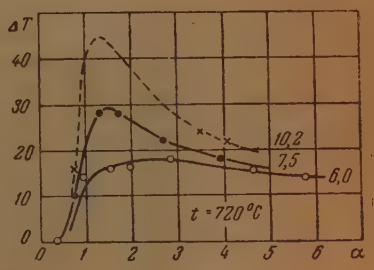


Рис. 3

ная роль в тепловом балансе принадлежит диффузии (что нам представляется наиболее вероятным), то вследствие того, что скорость диффузии радикалов C_2H должна быть на один порядок меньше скорости диффузии атомов водорода, при одинаковых концентрациях тех и других разогрев должен быть в основном обусловлен рекомбинацией атомов H.

Это заключение подтверждается нашими измерениями величины ΔT (разогрев). Результаты этих измерений приведены на рис. 2, 3 и 4. На рис. 2 приводятся измеренные значения ΔT в зависимости от состава смеси (α) при различных максимальных температурах (температура в центре реакционного сосуда) и давлении $p = 7{,}5$ мм Hg. На рис. 3 и 4 показана зависимость ΔT от α при различных давлениях и двух постоянных максимальных температурах $t° = 720°$ C (рис. 3) и $t° = 680°$ C (рис. 4). Как видно из этих рисунков, максимальный разогрев, наблюдающийся в центре реакционной зоны, выражается несколькими десятками градусов. Исходя из допущения, что разогрев ΔT обусловлен рекомбинацией атомов H, и считая условия теплового баланса термопар в пламени ацетилена близкими к пламени окиси углерода, для определения порядка величины концентрации атомарного водорода в ацетилено-водородных пламенах мы воспользуемся формулой

$$\frac{p_H}{p} = 0{,}25 \cdot 10^{-4}\ \Delta T^{*}.$$

* См. нашу следующую статью. Заметим, что в случае водородных пламен мы нашли

$$\frac{p_H}{p} = 5 \cdot 10^{-4}\ \Delta T \quad [1].$$

Из этой формулы при $p = 10$ мм Hg и ΔT порядка нескольких десятков градусов (см. рис. 1—4) для парциального давления атомарного водорода мы получаем величину порядка 0,01 мм Hg.

Покажем, что величина того же порядка получается и из измерений концентрации гидроксила.

Действительно, Авраменко [2] были получены следующие парциальные давления гидроксила в ацетилено-воздушном пламени стехиометрического состава:

p, мм	15	20	25
p_{OH}, мм	0,008	0,024	0,045

Экстраполируя эти значения к $p = 10$ мм, мы найдем p_{OH} порядка 0,001 мм, т. е. величину, на один порядок меньшую вычисленного нами парциального давления атомарного водорода, что вполне согласуется с произведенной нами ранее оценкой относительных концентраций H и OH.

Известное качественное обоснование правильности нашего заключения о том, что разогрев ΔT в основном обусловлен рекомбинацией атомарного водорода, можно видеть также в следующем факте. Как это следует из приведенного выше (стр. 764) соотношения

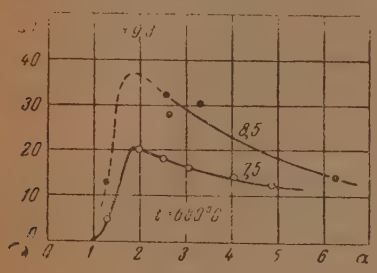


Рис. 4

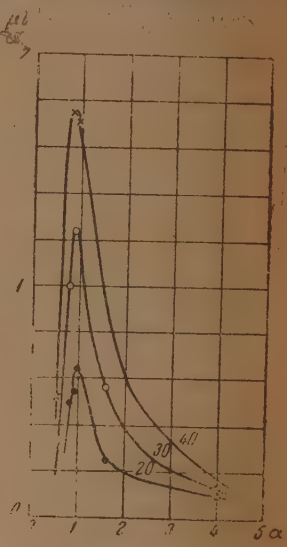


Рис. 5

между парциальными давлениями атомарного водорода и гидроксила в пламени ацетилена, приближенно

$$p_H \sim p_{OH}.$$

Поэтому ход величины $\frac{p_{OH}}{\alpha}$ с α должен быть таким же, как и ход величины p_H. Откладывая измеренные Авраменко [2] при различных давлениях и составах ацетилено-воздушной смеси (α) значения коэффициента поглощения гидроксила μl, разделенные на α (в произвольных единицах), приблизительно пропорциональные средним значениям $p_{OH} : \alpha$, мы действительно получаем кривые (рис. 5), подобные полученным нами кривым, изображенным на рис. 3 и 4. Значительно более резко выраженный максимум кривых рис. 5 несомненно нужно приписать более высоким давлениям (20, 30 и 40 мм Hg) и температурам. Однако количественное сравнение данных рис. 5, 3 и 4 не имеет смысла, так как в опытах Авраменко температура пламени не измерялась.

В заключение приведем некоторые данные, относящиеся к анализу продуктов горения ацетилена в условиях наших опытов (низкие давления и температуры). Слабый, едва уловимый запах (при $\alpha > 1$), ощущаемый при испарении продуктов реакции, вымороженных жидким воздухом, показывает, что если вещества типа альдегидов и кислот и образуются в пламени ацетилена, то их количества должны быть относительно ничтожно малыми. Отсюда следует, что главными веществами, конденсирующимися в ловушке при температуре жидкого воздуха и давлении, не превышающем 10 мм Hg, должна быть углекислота и вода, а также несгоревший ацетилен. Ориентировочный количественный анализ конденсата на эти вещества производился следующим образом. После вымораживания их в течение некоторого времени t горение приостанавливалось, откачивался неконденсируемый газ, жидкий воздух удалялся, после чего сконденсированные вещества испарялись в некоторый постоянный объем V (равный 6025 см³). Давление этих веществ с помощью U-образного манометра, наполненного парафиновым маслом, измерялось через каждые 5 сек. и строилась кривая роста измеряемого таким образом давления со временем. Наличие трех ступеней на кривых такого рода указывает на то, что в состав конденсата входят три газа. Первым испаряется (в течение первых 1—1,5 мин. после устранения жидкого воздуха), очевидно, ацетилен; в течение следующих 1—2 минут испаряется углекислота и, наконец, после длительной задержки в несколько минут — вода. Высоты трех ступеней дают, таким образом, $p_{C_2H_2}$, $p_{C_2H_2} + p_{CO_2}$ и $p_{C_2H_2} + p_{CO_2} + p_{H_2O}$, откуда мы находим парциальные давления C_2H_2, CO_2 и H_2O в объеме V (p_i). Из найденных таким образом значений p_i по формуле

$$v_i = \frac{p_i V}{760\, t}$$

нетрудно найти объемы v_i, т. е. объемы образующихся за 1 сек. углекислоты (v_{CO_2}) и водяного пара (v_{H_2O}) и объем ежесекундно поступающего из реакционного сосуда ацетилена ($v_{C_2H_2}$), приведенные к нормальному давлению.

Считая, далее, что наряду с CO_2 и H_2O в пламени в измеримых количествах образуются также окись углерода и водород, и обозначая их объемы через v_{CO} и v_{H_2}, из формул

$$v^0_{C_2H_2} = v_{C_2H_2} + \frac{1}{2} v_{CO_2} + \frac{1}{2} v_{\ } = v_{C_2H_2} + v_{H_2O} + v_{H_2},$$

выражающих углеродный и водородный балансы смеси, находим объемы v_{CO} и v_{H_2}:

$$v_{CO} = 2\,(v^0_{C_2H_2} - v_{C_2H_2}) - v_{CO_2},$$
$$v_{H_2} = v^0_{C_2H_2} - v_{C_2H_2} - v_{H_2O};$$

здесь $v^0_{C_2H_2}$ — непосредственно измеряемый объем ацетилена, ежесекундно поступающего из газометра в реакционный сосуд.

Результаты двух таких анализов мы приводим в табл. 2

Объемы здесь даны в куб. сантиметрах в секунду. В последнем столбце таблицы приведен процент выгорания ацетилена, вычисленный по формуле

$$\gamma = \frac{v_{CO_2} + v_{CO}}{2\, v^0_{C_2H_2}} \cdot 100\%.$$

Таблица 2

№ опыта	α	p, мм	$v^{\circ}_{C_2H_2}$	$v_{C_2H_2}$	v_{CO_2}	v_{H_2O}	v_{CO}	v_{H_2}	γ %
94	2,8	112,5	0,130	0,027	0,050	0,111	0,156	—0,008	
95	2,69	113,0	0,135	0,040	0,057	0,087	0,133	0,008	0,70

Как видно из этой таблицы, в условиях наших опытов объем получившейся окиси углерода в 2—3 раза превышает объем углекислоты, что указывает на значительную концентрацию CO в пламени. Из таблицы, далее, следует, что если по углероду главным продуктом горения ацетилена является окись углерода, то по водороду таковым является вода, что несомненно нужно приписать большей легкости окисления H_2 по сравнению с CO. По этой причине концентрация водорода в пламени (в условиях рассматриваемых опытов) должна быть сравнительно малой.

Выводы

Метод термоэлектрического зонда применен к изучению разреженных ацетилено-воздушных пламен, горящих при давлениях до 10 мм Hg, температурах около 1000° K и при различных составах смеси. Приведены соображения, позволяющие приписать наблюдающийся дополнительный разогрев термопары, покрытой $ZnO \cdot Cr_2O_3$, каталитической рекомбинации атомарного водорода. Определенная в этом предположении концентрация атомов H в пламени по порядку величины совпадает с вычисленной из известной концентрации гидроксила. По абсолютной величине при давлении в 10 мм Hg и температуре $\sim 1000°$ K парциальное давление атомарного водорода в центре зоны горения имеет порядок сотых долей миллиметра.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
6. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kondratjewa a. V. Kondratjew, Acta physicochimica URSS, 21, 1, 1946.
2. L. I. Avramenko, Acta physicochimica URSS, 18, 58, 1943.
3. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журн. физ. хим., 20, 1239, 1946.
4. В. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М.—Л., 1944.
5. В. Кондратьев, Журн. физ. хим., 20, 345, 1946.
6. В. В. Воеводский, Диссертация, ИХФ, 1944.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

*Е. Кондратьева и В. Кондратьев**

Согласно теоретическому механизму горения влажной окиси углерода, наиболее отчетливо формулированному Беклером и Норришем [1] и впоследствии уточненному одним из авторов [2], основными активными центрами этой реакции являются гидроксил, атомарный кислород и атомарный водород. Поэтому для экспериментального обоснования теоретического механизма прежде всего необходимо непосредственное обнаружение указанных активных центров и измерение их концентраций, что послужило бы предпосылкой для количественной проверки механизма реакции.

Что касается гидроксила, то концентрация этого активного центра в зоне разреженного пламени влажной окиси углерода была измерена нами с помощью спектроскопического метода линейчатого поглощения [3]. При этом оказалось, что при давлении порядка нескольких десятков миллиметров ртутного столба смеси $2CO+O_2$ (насыщенной водяным паром при атмосферном давлении) и температуре около 1000° К средняя концентрация гидроксила выражается величиной порядка 0,01% от общего давления.

Представление о порядке величины концентрации атомарного кислорода в пламени CO можно получить из данных, относящихся к измерениям абсолютных выходов света этого пламени. В основе этого метода оценки концентрации атомарного кислорода лежит тот факт, что носителем спектра пламени CO является молекула CO_2 [4], возбуждение которой связано с процессом $O+CO+M=CO_2+M$ (M — любая частица). Отсюда для максимальной интенсивности излучения пламени (здесь речь идет об электронном спектре), измеряемой числом ежесекундно возбуждающихся молекул CO_2, приближенно получаем

$$J_0=\varepsilon\bar{k}_{XVIII}[M]\,[\overline{CO}]\,[\overline{O}]\,V; \qquad (1)$$

здесь k_{XVIII} — среднее значение константы скорости указанного тримолекулярного процесса; ε — вероятность возбуждения CO_2; V — объем зоны горения; $[\overline{CO}]$ и $[\overline{O}]$ — средние концентрации CO и O в пламени.

С другой стороны, скорость реакции W также приближенно можно положить равной

$$W=\gamma[CO]_0\frac{P}{p}v, \qquad (2)$$

где γ — часть выгоревшей окиси углерода; $[CO]_0$ — ее начальная концентрация; v — объемная скорость газа (отнесенная к нормальным давлению P и температуре); p — давление в зоне пламени.

Положив среднюю концентрацию CO приближенно равной

* При участии Л. В. Кармиловой.

$$[\overline{CO}]=\frac{2-\gamma}{2}[CO]_0,$$

из (1) и (2) получим для максимального выхода света i_0 следующее выражение:

$$i_0=\frac{J_0}{W}=\varepsilon k_{\text{XVIII}}[M]\frac{V}{v}\frac{p}{P}\frac{2-\gamma}{2\gamma}[\overline{O}], \tag{3}$$

из которого и может быть определена средняя концентрация атомарного кислорода.

Подставляя в это равенство $\frac{\varepsilon k_{\text{XVIII}}}{i_0}=\frac{1}{2}k_{\text{XIX}}\approx\frac{1}{2}10^{-31}$ (k_{XIX} — константа скорости тримолекулярного процесса $O+O_2+M=O_3+M$), $T=1000°$ K ([2], стр. 52—53), $\frac{V}{v}\approx 15$, $p=30$ мм Hg и, следовательно, $[M]=3\cdot10^{17}$, $P=760$ мм Hg и $\gamma=1$, получаем

$$[\overline{O}]=2\cdot10^{14} \text{ или } \overline{p_0}=2\cdot10^{-2} \text{ мм Hg, т. е. } \frac{\overline{p_0}}{p}\cdot100\sim0{,}1\%.$$

Таким образом, концентрация атомарного кислорода в пламени CO при рассматриваемых условиях оказывается на один порядок больше концентрации гидроксила (0,1% и 0,01%).

Покажем, что этот результат хорошо согласуется с теоретическим механизмом горения влажной окиси углерода, из которого следует (для стехиометрической смеси)

$$\frac{[O]}{[OH]}=\frac{2k}{k_{\text{XIX}}[M]}, \tag{4}$$

где $k\,(=k_{\text{XXIV}})$ — константа скорости процесса

$$OH+CO=CO_2+H.$$

Ранее одним из нас ([2], стр. 46) было получено следующее приближенное выражение для константы k:

$$k=2{,}5\cdot10^{-13}\sqrt{T}\cdot e^{-\frac{8000}{RT}} \text{ сек}^{-1},$$

в последнее время уточненное Авраменко [5] на основе подробного спектроскопического изучения реакции гидроксила с окисью углерода. Для константы k Авраменко дает следующее выражение:

$$k=1{,}2\cdot10^{-13}\sqrt{T}\cdot e^{-\frac{5000}{RT}} \text{ сек}^{-1},$$

которым мы и воспользуемся в наших дальнейших расчетах. При $T=1000°$ K из этого выражения мы получаем $k=2{,}9\cdot10^{-13}$ сек$^{-1}$. Подставляя это значение константы k вместе с значениями $k_{\text{XIX}}\approx10^{-31}$ сек$^{-1}$ и $[M]=3\cdot10^{17}$ в (4), находим

$$\frac{[O]}{[OH]}\approx20,$$

т. е. величину того же порядка, что и выше (~10).

Третьим активным центром реакции горения CO является атомарный водород, возникающий в результате ряда реакций (в частности, в результате реакции OH с CO). Ввиду сравнительно малой скорости реакций, приводящих к уничтожению атомов H, здесь, как и в случае

реакции горения водорода, нужно ожидать значительных концентраций H. Действительно, из механизма реакции следует (для стехиометрической смеси)

$$\frac{[H]}{[OH]} = \frac{2k}{k_{II}} \tag{5}$$

(k_{II} — константа скорости процесса $H + O_2 = OH + O$, равная $k_{II} = 6{,}4 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{18000}{RT}}$ сек$^{-1}$ [6]), откуда (для $T = 1000°_{абс.}$), находим

$$\frac{[H]}{[OH]} = 25.$$

Таким образом, согласно механизму реакции, концентрация атомарного водорода в пламени CO оказывается величиной того же порядка, что и концентрация атомов O. Этот результат позволяет надеяться на успешное применение разработанного нами ранее [7] метода термоэлектрического зонда для измерения концентрации атомов H в зоне горения CO, что и составляет цель настоящей работы.

Мы воспользовались тем же реакционным сосудом и той же установкой, что и в наших опытах с пламенем H_2 [7] и ацетилена [8]. Окись углерода добывалась из серной и муравьиной кислот и очищалась от углекислоты щелочью. Кислород получался электролитическим путем. Стехиометрической смесью обоих газов наполнялся газометр, из которого смесь без всякой сушки поступала в реакционный сосуд. Процент выгорания ($\gamma \cdot 100$) определялся путем вымораживания образующейся за определенное время углекислоты в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом с последующим измерением ее объема. Давление газа в реакционном сосуде, а также давление вымораживаемых углекислоты и водяного пара измерялись с помощью обычного ртутного манометра. Как и в большей части описанных ранее опытов, термоэлектрический зонд состоял из двух термопар — каталитической термопары, покрытой $ZnO \cdot Cr_2O_3$, и контрольной термопары, измерявшей температуру пламени. Температура, равным образом разогрев ΔT (разность показаний обеих термопар) измерялись в девяти точках, отстоявших одна от другой на 1 см, на протяжении всей длины зоны пламени, составлявшей ~ 10 см.

Уже первые опыты с пламенем CO обнаружили заметный каталитический рекомбинационный эффект, проявлявшийся как в наличии значительных разогревов (ΔT), так и в некотором увеличении давления при приближении зонда к центральной части реакционной зоны (ср. [7]), свидетельствующем об обрыве реакционных цепей на поверхности катализатора. Из отсутствия измеримого эффекта при давлениях, меньших давления на нижнем пределе воспламенения (p_1), следовало, что гетерогенная реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ на поверхности катализатора

Таблица 1

$p_1 = 12$

№ опыта	p	$t°$	ΔT
20	6,0	626	0
19	9,0	626	0
24	12,0	622	0
28	15,5	610	8
32	15,0	626	16
25	17,0	626	17
30	19,0	626	28

при температурах опытов не играла существенной роли. Это следует, в частности, из данных табл. 1, (p — давление в реакционном сосуде в мм Hg; $t°$ — температура в центре зоны горения — максимальная температура пламени; ΔT — максимальный разогрев).

Снятые нами кривые распределения разогрева вдоль реакционной зоны при различных давлениях (от 12 до 23 мм Hg), температурах центра зоны (от 610 до 717° C) и различных объемных скоростях газа (от 0,55 до 3,55 см³/сек) в основном не отличаются от аналогичных кривых, полученных для пламен H_2 и C_2H_2.

Типичную кривую мы приводим на рис. 1 (максимальный разогрев 32° C, $p=20$ мм Hg, $t°_{max}=655°$ C, $\gamma=0{,}53$), где по оси абсцисс отложено расстояние от конца реакционной зоны, по оси ординат — соответствующий разогрев ΔT.

На рис. 2 мы приводим измеренные нами значения максимальных разогревов в зависимости от величины γv (в см³/сек), согласно (2)

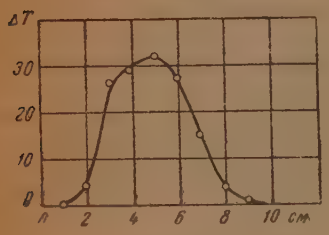


Рис. 1

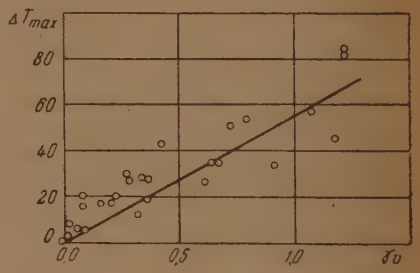


Рис. 2

пропорциональной скорости реакции. Несмотря на значительный разброс точек, на рис. 2 отчетливо виден рост величины разогрева с ростом скорости реакции, свидетельствующий о симбатном изменении последней с концентрацией активных центров. Наблюдающийся разброс точек можно приписать ряду причин, к числу которых следует отнести погрешности измерений величины γ и возможное влияние температуры и скорости газа на тепловой баланс термопар (ср. [7]).

Покажем, что наблюдающиеся разогревы как в отношении их абсолютных значений, так и в отношении зависимости от основных параметров реакции (p, T, γ и v) находятся в полном согласии с механизмом горения CO. Из последнего прежде всего вытекает следующее приближенное равенство [2]:

$$\frac{d[CO_2]}{dt}=2k_{II}[O_2][H]. \tag{6}$$

Умножив правую и левую части на $S\,dl$ (S — площадь поперечного сечения реакционного сосуда, dl — элемент длины зоны реакции), получим

$$W=S\int_0^l \frac{d[CO_2]}{dt}dl=2S\int_0^l k_{II}[O_2][H]\,dl. \tag{6'}$$

Левая часть этого равенства представляет суммарную скорость реакции и может быть переписана в виде (ср. [2]):

$$W=\frac{2}{3}\cdot\frac{N}{22400}\cdot\gamma\cdot v \tag{2'}$$

(N — число Авогадро). Правую же часть равенства (6′) мы преобразуем следующим образом. Вводя относительное парциальное давление атомарного водорода $\pi_н = \frac{p_н}{p}$, будем иметь

$$[H] = \pi_н \frac{p}{kT} \frac{10^3}{760} \approx \pi_н \cdot \frac{p}{T} \cdot 10^{19} \quad (p \text{ в мм Hg}).$$

Заменяя, далее, (O_2) и $\frac{k_{II}}{T}$ средними значениями этих величин, представим правую часть (6′) в виде

$$W = 2 \cdot 10^{19} Sp \frac{\overline{k}_{II}}{T} \overline{[O_2]} \sigma, \tag{7}$$

где

$$\sigma = \int_0^l \pi_н \, dl.$$

Входящее в равенство (7) среднее значение $[O_2]$ определим как

$$\overline{[O_2]} = \frac{[O_2]_0 + [O_2]_k}{2},$$

где $[O_2]_0$ и $[O_2]_k$ — концентрация кислорода соответственно в начале и в конце реакционной зоны.

Первая из этих величин может быть вычислена из очевидного равенства

$$Su_0 [O_2]_0 = \frac{1}{3} \frac{N}{22400} v$$

(u_0 — линейная скорость газа в начале зоны реакции); вторая — из равенства

$$W = Su_k [CO_2]_k$$

(u_k — линейная скорость в конце зоны) с помощью равенств

$$[O_2]_k = \frac{1}{2} [CO]_k \quad \text{и} \quad [CO]_k = \frac{1-\gamma}{\gamma} [CO_2]_k,$$

из которых следует

$$Su_k [O_2]_k = \frac{1}{3} \frac{N}{22400} (1-\gamma) v.$$

Приближенно считая $u_k = u_0 = u$ * и замечая, что

$$Pv = pSu,$$

получим

$$\overline{[O_2]} = \frac{1}{3} \frac{2-\gamma}{2} \frac{N}{22400} \frac{p}{P}.$$

Подставляя это выражение вместе с (2) в (7), найдем

---

* При этом допущении не учитывается уменьшение объема в результате реакции. Учет уменьшения объема вместо множителя $\frac{2\gamma}{2-\gamma}$ в формуле (8) даст множитель $\frac{\gamma(3-\gamma)}{3-2\gamma}$, практически, однако, мало отличается от первого на всем диапазоне изменения величины γ (от 0 до 1).

$$\sigma = 10^{19} \frac{P}{S} \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{v}{p^2} \frac{1}{\frac{\bar{k}_{II}}{T}}. \tag{8}$$

Так как из расчета теплового баланса термопар следует [7]

$$\sigma^* = k\sigma, \tag{9}$$

где

$$\sigma^* = \int_0^l \Delta T \, dl$$

и k — постоянный множитель, то, представляя величину σ^* в виде

$$\sigma^* = \frac{l}{2} \Delta T_{max}, \tag{10}$$

получаем

$$\Delta T_{max} = 2 \cdot 10^{-19} \frac{k}{lS} \frac{Pv}{p^2} \frac{2\gamma}{2-\gamma} : \frac{\bar{k}_{II}}{T}. \tag{11}$$

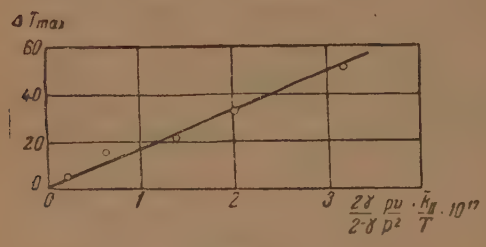


Рис. 3

Согласно этому равенству ΔT_{max} должна быть пропорциональной величине $\frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{Pv}{p^2} : \frac{\bar{k}_{II}}{T}$, что в действительности и имеет место, как это видно из рис. 3. На чертеже каждая точка представляет собою среднее из 4 — 9 измерений. Ввиду случайного характера разброса точек такое усреднение вполне допустимо. Из рис. 3 для среднего значения отношения ΔT_{max} к величине $\frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{Pv}{p^2} : \frac{\bar{k}_{II}}{T}$ получается $1{,}6 \cdot 10^{-16}$. Подставив это значение вместе с $lS = 50$ см³ в равенство (11), найдем величину $k = 40000$. Сравнивая это значение множителя k с полученным нами ранее для водородных пламен (~ 2000), мы видим, что оба значения различаются между собою на целый порядок величины. Так как, с другой стороны, теплопроводности пламен CO и H_2 также должны различаться приблизительно на один порядок величины, вследствие чего при одинаковой концентрации рекомбинирующих на поверхности катализатора активных центров разогрев термопары в пламени CO, обладающем меньшей теплопроводностью, должен быть большим, то этому обстоятельству, видимо, и нужно приписать различие в значениях множителя k для обоих пламен.

Зная величину k, можно по формуле (9) из величины максимального разогрева вычислить среднюю концентрацию активных центров в пламени CO. Представляя величину σ в виде

$$\sigma = l\bar{\pi}, \tag{12}$$

из (9) и (10) находим

$$\bar{\pi}_{\text{н}} = \frac{\Delta T_{\max}}{80000}. \qquad (13)$$

Из формулы (13), в частности, следует, что при разогревах в несколько десятков градусов величина $\bar{\pi}_{\text{н}}$ оказывается порядка 0,001; следовательно, $\frac{\bar{p}_{\text{н}}}{p} \cdot 100$ порядка 0,1% — в полном соответствии с полученным нами ранее результатом. Формула (13) дает также значение концентрации атомарного водорода, близкое к вычисляемому из измеренной концентрации гидроксила. Действительно, нами ранее [3] была измерена концентрация OH при следующих условиях: влажная стехиометрическая смесь CO и O_2, $p = 31{,}5$ мм, $T \approx 1000°$ K, $v = 2{,}7$ см³/сек и $\gamma \approx 1$. Для этих условий из кривой рис. 2 мы находим $\Delta T_{\max} = 150°$, что на основании формулы (13) дает

$$\bar{p}_{\text{н}} \simeq 0{,}06 \text{ мм Hg}.$$

Из измеренного же при этих условиях среднего парциального давления гидроксила $p_{\text{OH}} = 0{,}004$ мм Hg получаем

$$\bar{p}_{\text{н}} \approx 25 \cdot 0{,}004 = 0{,}1 \text{ мм Hg}.$$

В предыдущих расчетах мы предполагали, что активными центрами, рекомбинирующими на $ZnO \cdot Cr_2O_3$, являются атомы H. Не исключена, однако, возможность того, что некоторая доля наблюдаемого разогрева обусловлена рекомбинацией других активных центров — OH и O. Что касается гидроксила, то ввиду сравнительной малости его концентрации обусловленный им разогрев не может превышать 10% от наблюдаемого разогрева. В отличие от гидроксила концентрация атомарного кислорода в пламенах CO, согласно нашим расчетам (см. выше), близка к концентрации атомов H. Однако и здесь вследствие малости коэффициента диффузии атомов O по сравнению с коэффициентом диффузии атомов H* нужно допустить, что доля разогрева, связанного с рекомбинацией атомов O, вряд ли может превысить 10% от наблюдаемого разогрева. Таким образом, мы приходим к выводу, что разогрев термопары, покрытой $ZnO \cdot Cr_2O_3$ и помещенной в зону горения CO, в основном должен быть обусловлен рекомбинацией атомов H. Это подтверждает правильность нашего первоначального допущения о природе разогрева каталитической термопары в пламени CO и, следовательно, правильность сделанных нами на основе этого допущения выводов, касающихся концентрации атомарного водорода в этом пламени.

Выводы

Новые физические методы анализа позволяют не только установить наличие основных активных центров — OH, O и H в пламенах окиси углерода, но и измерить их концентрации. Концентрации OH и O определяются на основе разработанных ранее авторами спектроскопических методов анализа. Для измерения концентрации атомов H применен также разработанный ранее авторами новый каталитический метод анализа, основанный на наблюдении разогрева покрытой $ZnO \cdot Cr_2O_3$

* Решающая роль диффузии в тепловом балансе термопар явствует из наблюденного нами резкого различия множителей k в формуле (9) в случае пламен H_2 и CO.

термопары, обусловленного рекомбинацией атомов H на поверхности этого катализатора. Показано, что измеренные с помощью указанных методов концентрации OH, O и H находятся в количественном согласии с механизмом горения CO. Тем самым формальный теоретический механизм этой важной реакции получает необходимое экспериментальное обоснование.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
6 I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. E. I. Bucklera. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. **167**, 138, 1938.
2. В. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М. — Л., 1944.
3. H. Kondratjewa a. V. Kondratjew, Acta physicochimica URSS, **12**, 1, 1940.
4. V. Kondratjew, Zs. Phys. **63**, 322, 1930; см. также A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. **176**, 505, 1940.
5. L. Avramenko, Acta physicochimica URSS (печ.).
6. В. В. Воеводский, Диссертация. 1944.
7. H. Kondratjewa a. V. Kondratjew, Acta physicochimica URSS **21**, 629, 1946; Журн. физ. хим. **20**, 1239, 1946.
8. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журн. физ. хим. **21**, 761, 1947.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СОСТАВА $CdBr_2 - CdJ_2$ И ЗАМЕЧАНИЯ К ВОПРОСУ О ПЕРЕМЕННОЙ СТРУКТУРЕ

*З. Г. Пинскер и Е. Л. Лапидус**

В 1941 г. [1,2] методом диффракции быстрых электронов было обнаружено, что иодистый и бромистый кадмий образуют несколько различающихся по структуре решеток, практически одинаково устойчивых при одних и тех же условиях. Помимо этого, были обнаружены кристаллы, обладающие так называемой переменной структурой. Эти результаты в момент опубликования расходились с данными рентгеновских исследований [3—7], согласно которым иодистый кадмий образует структуру типа C 27 и бромистый кадмий — структуру C 19 и, в некоторых случаях, переменную структуру. Однако в 1943 г. были опубликованы рентгеновские исследования Хэгга и сотрудников [8, 9], результаты которых подтверждают существование нескольких кристаллических структур для CdJ_2. Исследованные структуры решеток бромистого и иодистого кадмия, так же как и позднее исследованного иодистого свинца [10], различаются взаимной ориентацией слоев одного и того же состава AX_2, где A — металл и X — галоид. Каждый слой AX_2 образован двумя слоями галоидных ионов, образующими плотнейшую упаковку; в октаэдрических полостях между этими слоями располагаются катионы металлов, имеющие, следовательно, восьмерную координацию. Многообразие структур рассматриваемых веществ весьма наглядно описывается следующим образом [11, 12].

Применяя гексагональные оси координат (x и y в плоскости слоя под углом в 120° друг к другу и ось c перпендикулярно к ним), фиксируем три различных положения слоя галоидных анионов относительно начала символами: *A*, *B* и *C*. Данная структура или данная последовательность слоев описывается этими символами, следующими в определенном порядке. Возможные типы упаковок меняются, если еще ввести между слоями анионов (в октаэдрических полостях) катионы, обозначив их, например, буквой *m*. Обнаруженные структуры описываются так:

1. Тип C 6: *AmBAmB...*
2. Тип C 19: *AmBCmABmCAmB...*
3. Тип C 27: *AmBAmCAmB...*
4. Структура III CdJ_2: *AmBCmACmBAmBCmA*.

В результате электронографических исследований установлено, что CdJ_2 образует структуры, обозначенные №№ 1, 3 и 4, а $CdBr_2$ — структуры всех четырех типов. Помимо того, оба вещества образуют переменную структуру. В отличие от этого рентгеновскими исследованиями, наряду с переменной структурой, обнаружены для CdJ_2 структуры №№ 1, 3 и для $CdBr_2$ — структура № 2.

Для интерпретации результатов исследования систем $CdBr_2 - CdJ_2$ необходимо рассмотреть методику исследования.

1. Методика исследования

Как и в цитированных работах [1, 2, 10], тонкие осадки кристаллизовались на целлулоидных пленках испарением одной или нескольких капель разбавленного раствора. Обычно образующиеся пластинчатые кристаллики расположены базисными

* Доложено на Федоровской сессии в Ленинграде 22 мая 1946 г.

гранями параллельно подкладке и совершенно беспорядочно по азимуту, т. е. в плоскости пленки. Совершенство ориентации базисных граней зависит, повидимому, от скорости высыхания раствора, так что с увеличением этой скорости ориентация ухудшается и базисные грани различных кристалликов образуют небольшие углы с плоскостью подкладки. Образование различных типов электронограмм удобно рассматривать при помощи обратной решетки. В нашем случае гексагональных кристаллов оси обратной решетки (снабжены звездочками) a^* и b^* образуют угол в 60° и ось c^* перпендикулярна к ним. С помощью этих осей строится точечная пространственная решетка из всех возможных для данного кристалла рефлексов. Координаты каждого рефлекса относительно обратных осей тождественны с миллеровскими индексами отражающей системы плоскостей (умноженными на порядок отражения). Электронограмма представляет, в определенном масштабе, сечение обратной решетки плоскостью параллельной фотопластинке. Именно каждый радиус-вектор $\mathfrak{f}$ в обратной решетке соответствует вектору $D\lambda\mathfrak{f}$ на электронограмме, где D — расстояние от кристалла до пластинки и λ — длина действующей электронной волны, находящейся в известном отношении к скорости электронов: $\lambda = \frac{h}{mv}$. Описанная нами точечная обратная решетка соответствует неподвижному монокристаллу. Возникает вопрос: каким образом меняется картина, если исследуется поликристаллический образец с той ориентацией,

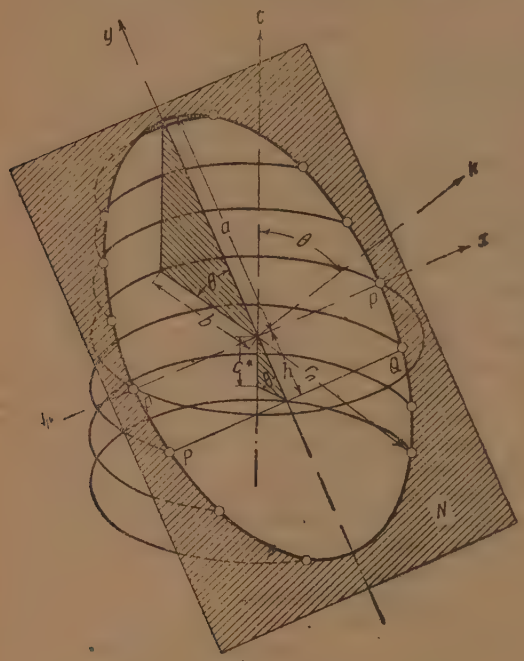


Рис. 1

которая свойственна нашим пленкам? Так как у всех кристаллов ось c^* параллельна, то точечная обратная решетка, отвечающая одному кристаллу, как бы вращается вокруг оси c^*, совпадающей по направлению с осью c решетки кристалла. В таком случае точки обратной решетки вычерчивают окружности, центры которых лежат на оси c^*. Окружности, образовавшиеся от вращения рефлексов с одинаковыми h и k индексами (и с различными l-индексами), располагаются на общей цилиндрической поверхности, осью которой служит ось c^*. Окружности с одинаковыми l индексами лежат в одной плоскости, перпендикулярной к оси c^*. При наклонном положении плоскости нашей ориентированной пленки к электронному пучку плоскость, параллельная фотопластинке, пересекает описанную обратную решетку так, как это показано на рис. 1, взятом из одной из предыдущих работ. Электронограмма образована точками (фактическими дугами), расположенными таким образом, что через них можно провести слоевые линии, являющиеся линиями постоянного значения индекса l; наряду с этим можно провести через определенные группы точек (дуг) эллипсы, которые связывают рефлексы с постоянным значением h и k индексов.

Для вычисления периода по оси c из таких электронограмм можно воспользоваться одной из формул [1]

$$c=\frac{nD\lambda}{\sqrt{r_n^2-b^2}} \quad \text{или} \quad c=\frac{nd}{\sqrt{\left(\frac{r_n}{b}\right)^2-1}},$$

где D — расстояние образец — фотопластинка; n — номер слоевой линии; r_n — радиус данной дуги; b и d — радиус и межплоскостное расстояние, соответствующие дуге данного эллипса, лежащей на нулевой слоевой линии.

Таким образом, индицирование электронограмм от поликристаллических пленок описываемого типа отличается такой же однозначностью и надежностью, как и монокристалльных снимков (например, рентгенограмм вращения). В цитированных работах [1, 2, 10] показано, что изложенная схема во всех деталях подтверждается экспериментом. Там же было показано, что различные особенности в строении исследуемых кристалликов могут быть с успехом изучены по тем изменениям только что описанной картины, которые наблюдаются на различных электронограммах. Так, если образовавшиеся кристаллики имеют толщину (по оси c) порядка 10^{-7} см, то их разрешающая способность для электронной диффракции в этом направлении становится недостаточной и вместо отдельных рефлексов на электронограммах возникают непрерывные эллиптические линии (двумерная диффракция).

Возвращаясь к обычной трехмерной диффракции, заметим, что расстояние между слоевыми линиями h зависит, очевидно, как от периода по оси c (или c^*), так и от угла между направлением падающего пучка и нормалью к плоскости пленки:

$$h=\frac{D\lambda}{c\sin\theta}.$$

Допустим, что угол θ (так же как и $D\lambda$) сохраняется постоянным. Как отражает электронограмма изменение взаимной ориентации слоев AX_2 в различных структурах упомянутых во введении? Очевидно, что каждый тип структуры имеет свой период идентичности по оси c, который, как показано электронографическими и рентгеновскими работами, представляет во всех случаях целое кратное от некоторой величины— «толщины одного слоя AX_2». Наименьший период по оси c соответствует структуре C 6, которая дает на электронограммах (при условии постоянства множителя $D\lambda/\sin\theta$) наибольшее расстояние между слоевыми линиями — назовем его условно основным. Усложнение структуры в смысле иной последовательности слоев AX_2 приводит к увеличению периода по оси c и, следовательно, к появлению рефлексов, делящих основное расстояние между слоевыми линиями на 2,3 и т. д. частей. Для некоторых эллипсов (групп с одинаковыми h и k индексами) эти рефлексы не появляются, что связано с погашениями, свойственными либо данной пространственной группе, либо данному расположению ионов.

2. О нормальной и «переменной» структуре кристаллов

При кристаллизации исследуемых галоидов кадмия мы наблюдали во многих случаях одновременное образование двух и даже трех различных структур. Это наблюдение подтверждается аналогичным указанием в работе Хэгга с сотрудниками [8, 9]. В прежних электронографических работах [1, 2, 10] было показано, каким образом рассмотрение описанных выше электронограмм позволяет судить о присутствии в исследуемом участке пленки различающихся по труктуре отдельных кристаллов. В связи с этим был рассмотрен вопрос о переменной структуре. Имея в виду экспериментальные результаты настоящего исследования, подвергнем анализу соответствующие особенности электронограммы.

Если сравнительно широкий электронный пучок рассеивается одновременно многими кристалликами, обладающими, скажем, двумя различными структурами, то может случиться, что кристаллики с одним типом структуры, как правило, оказываются более тонкими и, следовательно, обладают худшей разрешающей способностью (вдоль оси c). Допустим для определенности, что имеются кристаллики, обладающие структурой C 6 (т. е. наименьшим периодом по оси c), и кристаллики со структурой C 27 (т. е. со вдвое большим периодом по оси c). При наличии двух электронограмм рефлексы на основных слоевых линиях будут представлять диффракцию от обеих структур и рефлексы на половинных слоевых линиях —

только от кристалликов со структурой C 27. Если меньшей разрешающей способностью обладают кристаллики со структурой C 27, то все рефлексы должны быть диффузными. Если кристаллики со структурой C 6, то диффузными окажутся только рефлексы на основных слоевых линиях. Однако в цитированных работах, посвященных иодистому и бромистому кадмию, были получены электронограммы, в которых рефлексы на основных слоевых линиях были резкими, а на половинных — диффузными. Как можно объяснить происхождение таких снимков?

Ясно, прежде всеог, что исследуемая пленка не содержит кристалликов, обладающих либо одним, либо другим типом структуры. Можно, однако, допустить, что в процессе кристаллизации происходит такое наложение слоев AX_2, при котором не сохраняется один и тот же тип упаковки. Пусть в основном по толщине кристалла устанавливается упаковка слоев, соответствующая структуре C 6. Однако в отдельных участках несколько слоев (как показывает исследование [2], 6—8 слоев) упакованы согласно структуре C 27. Каков будет характер диффракционного изображения от таких кристалликов? Так как оба типа структур образуют один и тот же кристалл, то рефлексы, соответствующие C 6, т. е. лежащие на основных слоевых линиях, не должны потерять в резкости благодаря включениям структуры C 27. Вместе с тем от этой последней структуры на половинных слоевых линиях рефлексы будут размытыми, так как соответствующие включения тонки и их взаимные расстояния непостоянны, что исключает интерференцию между излучениями от этих включений. Такие кристаллы можно было бы отнести к ограниченной переменной структуре.

Однако на некоторых электронограммах, полученных ранее от иодистого кадмия, наблюдалось характерное диффузное почернение, заполняющее промежутки между рефлексами на основных слоевых линиях. К истолкованию этих особенностей мы перейдем после изложения новых результатов.

В заключение отметим, что данные рентгеновских исследований, на основе которых и было создано представление о переменной структуре, в некоторых случаях допускают иное истолкование. Это относится, например, к работе Бейвута и Ниувенкампа [6], впервые выдвинувших представление о переменной структуре и полагавших, что полученные ими дебайевские рентгенограммы от образцов $CdBr_2$, кристаллизованных из воды, подтверждают такую модель. Однако одним из нас было показано [2], что приведенные названными авторами межплоскостные расстояния упомянутой дебайеграммы могут быть точно проиндицированы в смысле структуры C 27, которая в электронографическом исследовании была обнаружена в некоторых образцах $CdBr_2$.

3. Изучение систем $CdBr_2 — CdJ_2$

Эта система впервые была исследована Хэггом и Линденом [13] по дебайеграммам, рентгенограммам вращения от монокристалла и снимкам в камере Вайсенберга. Ими было установлено существование областей непрерывных твердых растворов в смесях с преобладанием одного либо другого компонента. Структура твердых растворов повторяет структуру кристаллов того из компонентов, который преобладает, и кристаллические константы меняются непрерывно. Однако кристаллы с равным молярным содержанием обоих компонентов, имеющие, следовательно, формулу CdBrJ, обладают иной структурой, характеризующейся большим значением константы $c=39{,}74$ Å. Этот период соответствует шести слоям AX_2. Авторы не могли установить, следует ли полагать решетку сложенной из слоев двух различных типов — бромных и иодных анионов — или же из слоев со статистическим расположением анионов обоих типов. Период a для этой структуры определен в 4,109 Å. Авторы указывают, что на всех снимках рефлексы с индексом l нечетным отличаются диффузностью, что они объясняют

нарушением регулярности в расположении слоев. Эта структура, для которой ими были предложены пространственные группы C_{3v}^5 или D_{3d}^5, описывается при помощи ромбоэдрической ячейки с $a_R=13{,}46$ Å и $\alpha=17°{,}56$.

Мы исследовали кристаллические осадки на целлулоидной подложке. Осадки кристаллизовались из водных растворов, содержащих небольшие количества (меньше 1%) иодистого и бромистого кадмия в молярном отношении: № 1—1 : 3; № 2—1 : 1; № 3—3 : 1. Высушивание капель раствора, опущенных на целлулоидную подкладку, производилось либо при комнатной температуре, либо при подогревании, так что испарение заканчивалось за 2—3 мин. Исследование производилось пропусканием через такие пленки тонкого сходящегося пучка электронов напряжением ~50 kV. При съемке с перпендикулярным расположением плоскости пленки к электронному пучку получаются различные изображения от пленок с медленной и быстрой сушкой исследуемых растворов. Пленки, приготовленные медленной сушкой, часто давали изображения, приближающиеся к монокристалльным, т. е. обнаруживали такое расположение кристалликов, при котором ориентация имеет место также и по азимуту. В противоположность этому, пленки, приготовленные быстрой сушкой, чаще давали при перпендикулярной к пучку съемке равномерно зачерненные кольца. При исследовании образцов № 3 наблюдались случаи одновременного образования кристалликов с константами, соответствующими чистым компонентам. Основная же картина подтверждает результаты работ Хэгга и Линдена в том смысле, что наблюдались кристаллы с константами, представляющими промежуточные значения между величинами для иодистого и бромистого кадмия. Для пленок из растворов № 2 мы постоянно наблюдали образование одной фазы с постоянными значениями констант. По нашим определениям для этой фазы $a=4{,}10\pm0{,}01$ Å.

Как указывалось выше, съемка исследуемых пленок под косым углом к электронному пучку приводит к образованию отрезков дуг, расположенных по слоевым линиям и эллипсам. Изображения, точно соответствующие такой схеме, образовывались лишь от таких образцов, которые при перпендикулярном расположении к пучку давали равномерно зачерненные кольца. Все полученные нами такие «косые» снимки имели характерный признак, заключающийся в наличии сравнительно широких диффузных полос, которые соединяют две дуги, лежащие на одном эллипсе. Измерения показали, что на всех снимках присутствуют лишь дуги, лежащие на «основных» слоевых линиях, т. е. соответствующие периоду по оси c, значение которого лежит в интервале между наименьшими периодами для CdJ_2 и $CdBr_2$. Именно, для пленок, соответствующих № 2, кристаллики которых содержат оба компонента поровну, эта величина $c=6{,}55\pm0{,}03$ Å (для CdJ_2 $c_{min}=6{,}84$ Å, для $CdBr_2$ $c_{min}=6{,}28$Å). Полученное значение c следует рассматривать как толщину слоя AX_2, в котором либо оба слоя галоидов в статистическом беспорядке составлены из анионов Br и J, либо один слой образован одним, а другой слой — другим чистым компонентом. Важно отметить, что дуги были достаточно резкими, что указывает на постоянство состава и структуры слоев AX_2. Однако структура кристаллов этим еще не решается, так как необходимо определить взаимное расположение слоев.

Как можно объяснить сплошное диффузное почернение между дугами на основных слоевых линиях? Выше было указано, что ранее на некоторых электронограммах от иодистого кадмия также наблюдался аналогичный эффект. Нам кажется, что сплошное диффузное почернение обусловлено проявлением особого типа иррегулярности структуры, заключающейся в следующем. Очевидно, что, сравнивая диффракционный эффект от кристаллов с увеличивающимся периодом по оси c, мы должны наблюдать увеличение числа дуг, делящих на данном эллипсе расстояние между двумя основными слоевыми линиями. При данной разрешающей способности электронограмм периоды выше определенной величины уже не дадут отдельных дуг, а общий фон. Однако тот же эффект даст кристалл, в

котором отсутствует какая-либо закономерность во взаимном расположении слоев AX_2. В обоих случаях постоянство структуры и толщина слоев обеспечивают резкость рефлексов на основных слоевых линиях. Выбор между обоими вариантами облегчается наличием одной характерной особенности наших электронограмм: эллипсы, соответствующие $(11\bar{2}\ l)$ рефлексам, содержат лишь отражения на основных слоевых линиях и при любых экспозициях свободны от диффузного почернения между этими слоевыми линиями. Таким образом, взаимное расположение слоев AX_2, безотносительно к тому, соответствует ли оно структуре с очень большим периодом c или нерегулярной последовательности нескольких структур, характеризуется вполне определенным законом погасаний, точно выполняющимся во всех случаях.

Если обратиться к представлению о наличии очень большого периода c, то естественно прежде всего воспользоваться структурой, предложенной Хэггом и Линденом. Если, в согласии с ними, принять для c шесть слоев AX_2 и перейти от гексагонального к ромбоэдрическому описанию, то наблюдаемые рефлексы на упомянутом эллипсе, содержащем погасания, будут: 9, 6, 3; 15, 12, 9; 21, 18, 15; . . . Нетрудно видеть, что рефлексы и погасания, относящиеся к данному эллипсу, не отвечают закону погасания для отражений

$$\Sigma\, pqr = 3(2n+1), \qquad n = 0, 1, 2 \ldots,$$

характеризующему структуру Хэгга и Линдена.

Для решения нашей задачи необходимо рассмотреть различные упаковки слоев AX_2 и погасания, соответствующие этим структурам. При этом можно воспользоваться теорией Белова [13], в которой (гл. I) описаны различные типы плотнейших упаковок слоев, составленных из одинаковых сфер. Мы можем применить эти результаты, если допустим, что иод и бром статистически распределены в решетке. Другое допущение — существование иодных и бромных слоев — не может существенно повлиять на результат. Упаковки слоев AX_2 получаются из упаковок Белова внесением катионов в промежутки между двумя слоями шаров по известному закону. Так, для семислойных упаковок мы получаем:

Упаковка Белова	Упаковка слоев AX_2 (о — катионы)
ггггккк/ггг ...	гоггогкокгогогкокк/
гкгкккк/гкг ...	/гокгококгогкогкокк/
ккггкгг/ккг ...	/кокгогкогогкокгогкогг/

Все эти упаковки имеют период c, отвечающий семи слоям AX_2. Если допустить существование такой структуры, то наблюдаемые рефлексы упомянутого выше эллипса соответствуют погасанию рефлексов $(hh\bar{2}hl)$, для которых $l \neq 7n$, $n = 0, 1, 2, \ldots$; такое условие не совместимо ни с одной пространственной группой и, таким образом, семислойные упаковки отпадают. То же относится к высшим упаковкам с нечетным числом слоев. Что касается упаковок с четным числом слоев, то рассмотрим прежде всего восьмислойные. Таких, по Белову, 6 типов. Они отвечают структурам с периодом c, равным четырем слоям AX_2. Одна из этих структур, рассмотренная мною несколько подробнее, имеет ромбоэдрическую ячейку и отвечает пространственной группе C_{6v}^4. Ромбоэдрическое условие погасания для эллипса $(hh\bar{2}hl)$ также не отвечает наблюдаемым рефлексам, так как требует наличия отражений $11\bar{2}3$, $11\bar{2}6$,..., в то время как наблюдаемым отражениям в этом случае следовало бы приписать индексы $11\bar{2}4$, $11\bar{2}8$,... Нетрудно видеть, что все другие возможные типы упаковок с четырьмя слоями AX_2 не дадут такого закона погасаний и тем более структуры с большим числом AX_2 слоев в одном периоде c. В результате мы приходим к следующему представлению о переменной структуре кристаллов CdBrJ.

Решетка образована слоями AX_2, укладка которых вдоль оси c представляет нерегулярную последовательность некоторых определенных структур, объединяемых тем признаком, что соответствующие им законы погасания для рефлексов $(hh\bar{2}hl)$ оставляют лишь рефлексы на основных слоевых линиях. Все структурные формы, обнаруженные ранее в электронографических и рентгеновских работах для решеток CdJ_2 и $CdBr_2$, как раз характеризуются такими законами погасания: C 6 — тип с периодом в 1 слой AX_2 — D_{3d}^3 дает рефлексы на основных слоевых линиях; C 19 — тип с периодом в 2 слоя AX_2 — C_{6v}^4 дает погасания для $(hh\bar{2}hl)$, если $l \neq 2n$; C 27 — тип с периодом в 3 слоя AX_2 — D_{3d}^5 так же, как и тип III CdJ_2 (тиссанитовая или рамзаитовая упаковка) — D_{3d}^3, дает погасания для $(hh\bar{2}hl)$, если $l \neq 3n$. Таким образом, при совместной кристаллизации бромистого и иодистого кадмия в наших пленках не образуется новых структур, а образуются лишь структуры, отвечающие чистым компонентам, притом в нерегулярных сочетаниях. Вместе с тем вещество состава CdBrJ характеризуется постоянной структурой слоя AX_2, что проявляется в резкости дуг, расположенных на основных слоевых линиях и в точном воспроизведении констант: $a=4{,}10 \pm 0{,}01$ Å и $c=6{,}55 \pm 0{,}03$ Å. Эти константы присущи структуре одного слоя AX_2, так как описывают (среднее?) расстояние между анионными сферами в плоскости базиса и толщину слоя. Достойно внимания, что кажущаяся иррегулярность и, если можно так выразиться, случайный характер структур, образующихся при высушивании раствора, в действительности отражают стремление к образованию лишь ограниченного числа упаковок, характеризующих кристаллы чистых $CdBr_2$ и CdJ_2.

Если еще Гунд, а затем и другие авторы находили сходство между слоистыми и молекулярными решетками, то в исследованных нами пленках CdBrJ поведение отдельных слоев AX_2 с особой наглядностью характеризует их как гигантские двумерные молекулы. Действительно, при быстром высыхании раствора в наших образцах, стабильным и воспроизводимым свойством осадков уже не является их кристаллическая структура, а строение и состав слоев AX_2 (например, при смешении солей в соотношении 1 : 1).

Аналогично изложенной схеме следует представлять себе и переменную структуру кристалликов CdJ_2 по упомянутым выше диффузным почернениям, заполняющим промежутки между рефлексами на основных слоевых линиях. Сходство тем более полное, что и здесь эллипсы, образованные рефлексами $(hh\bar{2}hl)$, совершенно свободны от диффузного почернения. Следовательно, соответствующие кристаллы образованы из неправильной последовательности отдельных участков, имеющих вполне определенную структуру (C 6, C 27 и структуру III CdJ_2).

В начальной стадии исследования в работе принимал участие Б. К. Вайнштейн, за что мы выражаем ему благодарность.

Выводы

1. Новыми рентгеновскими данными подтверждается наличие различных структур для CdJ_2, обнаруженных ранее электронографическим методом. Для $CdBr_2$ аналогичный вывод следует сделать из критического пересмотра некоторых литературных данных.

2. Анализ многих сотен электронограмм, относящихся к CdJ_2, $CdBr_2$ и PbJ_2, а также к системам CdJ_2—$CdBr_2$, однозначно приводит к представлению о двух типах переменной структуры в тонких пленках:

1) Ограниченная переменная структура. Наблюдалась в образцах $CdBr_2$. Представляет решетку в основном типа C 6, но с включением в 6—8 слоев AX_2, упакованных по типу C 27. Интервалы между этими включениями непостоянны.

2) «Переменная структура». Наблюдалась в образцах CdJ_2 и во всех пленках, полученных высушиванием смеси растворов бромистого и иодистого кадмия. Образована неправильной последовательностью участков, каждый из которых представляет определенный тип структуры, т. е. последовательности слоев AX_2. Состав и структура этого слоя строго постоянны для всего кристалла.

В случае CdJ_2 эти участки обладают той же структурой, что и кристаллы нормального строения обнаруженных модификаций этого вещества, т. е. C 6, C 27 и структура III, а возможно, C 19. К этому выводу приводит анализ точно воспроизводимой картины погасаний.

3. Были исследованы электронографическим путем пленки, полученные кристаллизацией раствора, содержащего CdJ_2 и $CdBr_2$ в молекулярном отношении № 1—1 : 3, № 2—1 : 1 и № 3—3 : 1. Во всех случаях наблюдалась переменная структура в смысле предыдущего п. 2. Кристаллические константы для пленок из растворов №№ 1 и 3 менялись от образца к образцу. Для пленок из растворов № 2 состава CdBrJ постоянно получались одни и те же константы; $a = 4{,}10 \pm 0{,}01$ Å, $c = 6{,}55 \pm 0{,}03$ Å, что соответствует данным Хэгга и Линдена. Предложенная этими авторами структура кристаллов CdBrJ несовместима с наблюдаемым по нашим электронограммам отсутствием каких-либо рефлексов или диффузных почернений на эллипсе $(hh\bar{2}hl)$, помимо рефлексов, соответствующих периоду 6,55 Å (т. е. одному слою AX_2).

Анализом экспериментального материала с использованием некоторых результатов теории плотных упаковок Белова удалось установить, что кристаллы переменной структуры CdBrJ образованы нерегулярным наложением участков, обладающих структурами: C 6, C 19, C 27 и III CdJ_2. Таким образом, повторяются лишь структуры, свойственные чистым компонентам.

Имеющийся материал не позволяет установить, образуют ли ионы J и Br отдельные слои или распределяются статистически.

Академия Наук СССР
Институт кристаллографии
Лаборатория геохимических проблем
Москва

Поступила
18. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Г. Пинскер, Журн. физ. хим. 15, 559, 1941.
2. З. Г. Пинскер, Журн. физ. хим. 16, 1, 1942.
3. H. Arnfelt, Arkiv f. Math., Astr., Fisik B. 23, 2, 1932.
4. O. Hassel, Z. f. Phys. Chemie 22, 333, 1933.
5. Г. Жданов, А. Брегер и Л. Смирнова, Acta Physicochim. 15, 255, 1941.
6. J. M. Bijvoet a. W. Nieuwenkamp, Z. f. Kristall. 86, 466, 1933.
7. A. Ferrari ed F. Giorgio, Rend. Acad. Naz. Lincei 9, 1132, 1929.
8. G. Hägg, R. Kiessling a. E. Linden, Arkiv Kemi, Miner. och. Geol. 16 B., № 4, 1942.
9. G. Hägg a. E. Hermansson, Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 17. B., № 10, 1943.
10. З. Г. Пинскер, Л. И. Татаринова и В. А. Новикова, Журн. физ. хим. 18, 420, 1944.
11. Н. В. Белов, Докл. АН СССР 23, 171, 1939.
12. З. Г. Пинскер, Успехи химии 12, 396, 1943.
13. G. Hägg, E. Linden, Arkiv Kemi, Miner., Geol. 16, Nr. 5, 1, 1942.
14. Н. В. Белов, «Структура ионных кристаллов и металлических фаз», Из-во АН СССР, 1947 г.

СТРОЕНИЕ СПЛАВОВ Al — Zn И СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИИ В ДРУГИХ СИСТЕМАХ

Д. А. Петров и Т. А. Бадаева

История исследования системы Al — Zn насчитывает почти 50 лет. Первая работа принадлежит, повидимому, Роланд-Госселину [1], который исследовал кривую ликвидуса. Шеферд [2] дал первоначальную диаграмму состояния Al — Zn, которая в соответствии с полученными результатами представляла простую эвтектическую смесь компонентов.

Розенхайн и Арчбутт [3] показали, что структурные отношения в этой системе не столь просты. Наряду с эвтектическим превращением ими установлено наличие перитектической горизонтали около 443°, свидетельствовавшей по данным авторов об образовании при этой температуре соединения состава Al_3Zn_3 (78,4% Zn). Наличие перитектического превращения подтверждалось появлением кольца вокруг первичных кристаллов алюминия (рис. 1) и тепловым эффектом на кривых охлаждения при 443°. При понижении температуры до 250—260° соединение Al_3Zn_3, по данным авторов, распадается с образованием эвтектоидной смеси твердых растворов алюминия и цинка.

Позднее к исследованию системы Al — Zn обращались неоднократно. Мы рассмотрим вкратце лишь основные и наиболее достоверные работы, достаточно полно освещающие вопрос и результаты которых будут необходимы при дальнейшем обсуждении.

Система Al — Zn была подробно исследована Хансоном и Гейлер [4]. Полученная ими диаграмма состояния (рис. 2) в своих основных чертах была подтверждена во всех последующих работах до 1932 г.

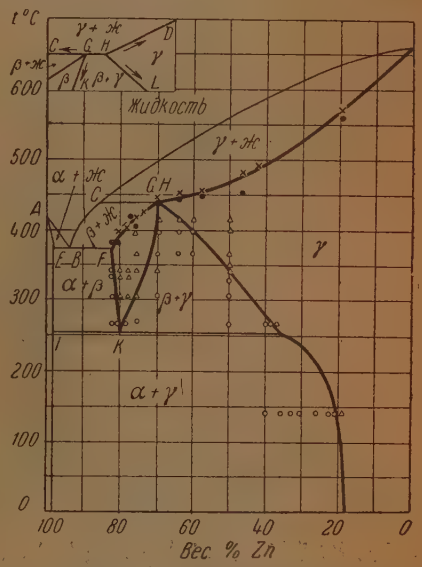


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Al — Zn (Хансон и Гейлер, 1922)

Хансон и Гейлер установили, что точка пересечения перитектической горизонтали с линией солидуса лежит около концентрации 70% Zn, отвечающей составу алюминиевого твердого раствора при этой температуре. Точка на перитектической горизонтали, отвечающая составу β-фазы, по их данным, лежит также около 70% Zn. Таким образом, составы β- и γ-фаз практически сливаются при температуре перитектического превращения. На приводимом, в виде схемы в левом углу диаграммы (рис. 2) участке, примыкающем к началу перитектической горизонтали авторы показывают, что эти точки лежат при разных концентрациях, хотя это и не удается установить достаточно достоверно экспериментальным путем. На этот счет приводятся еще и такие соображения: во всех сплавах, исследованных для установления солидуса, за одним исключением, наблюдалось, что при температуре непосредственно ниже солидуса наблюдается однородная структура. Исключение представляет сплав с 70% Zn, обнаруживающий непосредственно перед расплавлением двухфазную структуру; отсюда следует, что в момент расплавления в этом сплаве представлены все три фазы: β, γ и жидкость.

Так как протяженность участка *GH* на перитектической горизонтали крайне незначительна, то в реакции $ж + \gamma \rightleftarrows \beta$ жидкость практически не принимает участия, чем объясняется незначительный, наблюдаемый при этой реакции, тепловой эффект (отвечающий, следовательно, практически теплоте образования одной твердой фазы из другой).

Границы двухфазной области β и γ были установлены микроскопическим исследованием закаленных сплавов после продолжительного отжига в течение нескольких дней при высоких температурах, обеспечивающего равновесие в сплавах.

Танабе [5] исследовал превращения в твердом состоянии в системе Al — Zn методом измерения электрического сопротивления. Автор установил составы фаз при перитектическом превращении при 443° при следующих концентрациях: жидкой фазы — 85% Zn, γ-фазы — 70% Zn и β-твердого раствора — 69,5 Zn. Его данные в этом отношении вполне согласуются с результатами Хансона и Гейлера.

На диаграмме Танабе двухфазная область β + γ резко сужается выше 300°. При температуре около 390° обе кривые находятся одна от другой в пределах 2—3% Zn, а при 443° почти сливаются.

Новые сведения о системе Al — Zn были получены в результате рентгенографических исследований Шмида и Вассермана [6]. Изучая сплавы с 70 и 78,4% Zn при температурах 300 и 350°, они установили, что β-фаза имеет ту же гранецентрированную кубическую решетку, что и алюминиевый твердый раствор; более того, области β- и γ-фаз, вероятно, сливаются при температурах выше 350°, переходя одна в другую и образуя непрерывную область одного γ-твердого раствора алюминия. На диаграмме состояния это нашло бы свое отражение в непрерывном переходе кривых, ограничивающих область (β + γ), одной в другую при температуре выше 350°. Кривые, следовательно, не достигают линии солидуса, а это означало бы в свою очередь, что перитектическая горизонталь при 443° не существует.

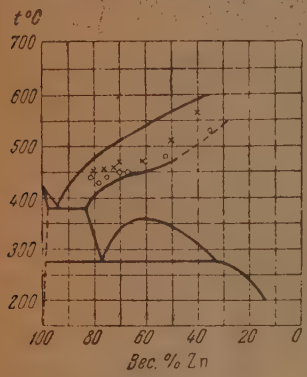


Рис. 3. Тепловой эффект системы:

× — данные Гейлер и Сюзерленд; ○ — данные авторов

Результаты этих авторов подтверждены работами Шварца и Зумма [7], Овена, Ибела [8], Овена Пикупа [9]. Последние исследовали изменение параметра решетки сплавов при высоких температурах. Авторы не высказывают того же предположения, что Шмид и Вассерманн, но считают, что если область (β + γ) и существует выше 360°, то только в очень узком интервале концентраций (менее 1% возле состава в 70% Zn).

Всеми названными исследователями переход из одной области в другую при 443° устанавливается при 70% Zn. Перитектическая точка довольно согласно определяется в ряде работ [3, 4, 5] при 85—87% Zn.

Впервые к категорическому решению вопроса об отсутствии разрыва между β- и γ-фазами выше 360° пришли Финк и Уиллей [10], исследовавшие структуры приведенных в равновесие сплавов в твердом состоянии в широкой области концентраций, главным образом, методом измерения электрического сопротивления при высоких температурах. Согласно их данным, двухфазная область β + γ ограничена концентрациями 31,6 и 77,7% Zn при монотектоидной температуре (275°) и замыкается при 353° в точке, отвечающей 60% Zn.

Гейлер совместно с Сюзерленд вновь вернулась к изучению системы Al — Zn [11]. Она подтвердила результаты Финка и Уиллея. Но возник вопрос, как объяснить тепловой эффект при 443°, который был установлен и в этой работе. В связи с этим Гейлер и Сюзерленд впервые обратили внимание на необычный ход солидуса между 60 и 72% Zn. В этой сравнительно широкой области концентраций температура на кривой солидуса изменяется всего лишь в пределах 12° (между 452 и 440°), так что кривая проходит здесь почти горизонтально. В этом узком температурном интервале состав твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкой фазой, резко изменяется. Этим необычным ходом солидуса авторы объясняют появление теплового эффекта, принимавшегося ранее за признак перитектической реакции. Это объяснение кажется вполне справедливым, но возникает вопрос, почему тепловой эффект сохраняется еще и в сплавах с 50 и 40% Zn, приведенных в равновесное состояние предварительным отжигом (рис. 3), изменение состава твердого раствора в которых при нагреве совершенно не связано с аномалией на линии солидуса в области 60—70% Zn. Почему эти тепловые эффекты лежат так высоко (510° для сплава с 50% Zn и 564° для сплава с 40% Zn)? В меньшей, правда, степени это относится и к сплаву с 60% Zn (470°).

Гейлер и Сюзерленд указывают далее, что если тепловой эффект при 443° и удается связать с необычной формой кривой солидуса, то это ни в какой мере не разрешает вопроса о том, чем вызвана эта аномалия на кривой. Авторы делают попытку объяснить ее метастабильной реакцией ж + α → AlZn, условия для которой существуют в сплавах при 443°, но которая не имеет места в условиях стабильного равновесия. С этой реакцией связывается также наличие и перитектического кольца, — второго признака перитектической реакции по Розенгайну и Арчбетту. Но это кольцо Гейлер и Сюзерленд находят также и в сплаве с 94% Zn, кристаллизация которого начинается при 388°. Появление перитектического кольца в этом сплаве не может быть связана с реакцией, условия для которой при охлаждении существуют при 443°. Трудно также свя-

Рис. 1. Микрофотограмма сплава с 94% Zn. × 150 (Гейлер и Сюцерленд, 1938)

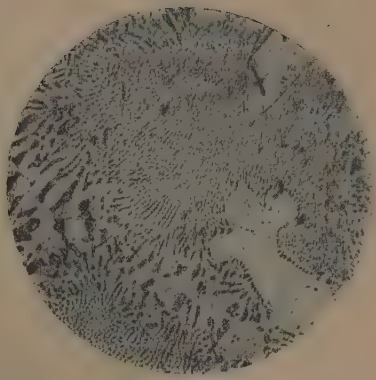


Рис. 4. Микрофотограмма сплава с 96% Zn. × 200

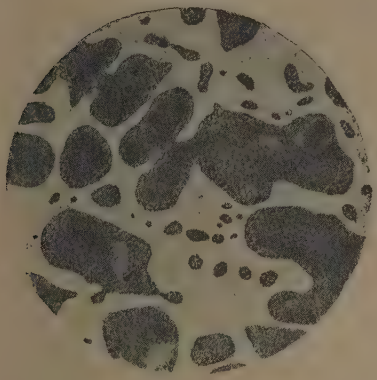


Рис. 5. Микрофотограмма сплава с 89%. × 200

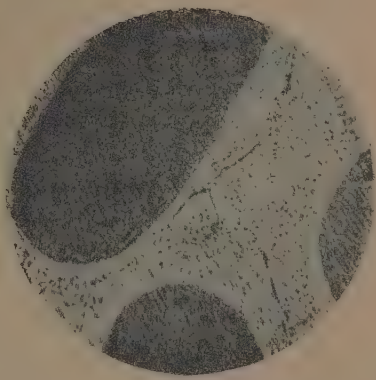


Рис. 6. Микрофотограмма сплава с 89% Zn. ×1000

зать тепловой эффект при нагревании сплавов, приведенных в равновесное состояние, с метастабильной реакцией Гейлер и Сюзерленд.

После этой работы остались, таким образом, нерешенными следующие вопросы: 1) чем обусловлено появление «перитектического кольца» и 2) чем объясняется необычный ход солидуса в области концентраций от 60 до 72% Zn. Неясность этих вопросов ставила в известной мере под сомнение действительность самой диаграммы состояния в ее последнем варианте. Эти вопросы и составили предмет настоящего исследования.

Экспериментальная часть

Для выяснения поставленных вопросов были применены микроскопический анализ сплавов, дифференциальная запись кривых охлаждения и нагревания, измерение электрического сопротивления при высоких температурах, измерение параметра твердого раствора при высоких температурах. Были изучены сплавы Al—Zn в интервале концентраций от 20 до 96% Zn, приготовленные из Al чистотой 99,99% и электролитического цинка. Отжиги сплавов производились в вакууме и в атмосфере CO_2.

1. О причинах появления «перитектического кольца»

При рассмотрении микроструктуры (рис. 1) обращает на себя внимание то, что любой первичный кристалл алюминия окружен не только темной каемкой — «перитектическим кольцом», но и светлым ободком цинка. Как известно, появление непрерывного ободка одной фазы вокруг первичных кристаллов другой фазы при кристаллизации эвтектических смесей наблюдается очень часто в сплавах [12].

Обычно ободок при кристаллизации бинарных эвтектических смесей наблюдается в области первичной кристаллизации только одной из фаз. То же подтверждается и на сплавах Al—Zn. На рис. 4 приведена микрофотограмма сплава с 96% Zn, где первично кристаллизуется цинк. Ободка алюминия вокруг этих кристаллов не наблюдается. Появление ободка объясняется тем, что при эвтектической кристаллизации фазы, образующие эвтектику, кристаллизуются не одновременно. Одна из этих фаз—именно фаза с более высокой температурой плавления—кристаллизуется первой. Такой (ведущей) фазой в нашем случае будет алюминий (имеется в виду твердый раствор алюминия). В таком случае первичные кристаллы алюминия играют роль «центров кристаллизации» для алюминия, выпадающего при температуре совместной кристаллизации с цинком. Этот «вторичный» алюминий продолжает рост первичного кристалла. Вслед за этим в обедненном алюминием окружении маточного раствора затвердевает цинк, образуя ободок вокруг первичных кристаллов алюминия. В отдалении от них эвтектика кристаллизуется в виде тонкой смеси двух фаз.

Эвтектоидный распад, идущий вслед за эвтектической кристаллизацией в сплавах Al—Zn, обнаруживает отличие краевых зон кристаллов алюминия от внутренних, подчеркивая их различное происхождение. Как видно из рис. 5, где представлена микрофотограмма сплава с 89% Zn, отожженного при 360°, структура краевых зон подобна структуре зернистого перлита в сталях; структура внутренних зон аналогична структуре пластинчатого перлита.

Та же структура зернистого перлита обнаруживается в любом кристаллике алюминия, образующего собственно эвтектическую смесь. Эта одинаковая структура краевых зон первичных кристаллов алюминия и алюминия в эвтектике, вероятно, обращала на себя внимание каждого, кто внимательно изучал структуру двойных сплавов системы Al—Zn и более сложных сплавов на основе этой системы.

Ограничиваясь этими замечаниями относительно природы «перитектического кольца» — явления крайне интересного и могущего, в связи с эвтектической кристаллизацией вообще, быть предметом отдельного исследования, приведем еще микрофотограмму сплава с 89% Zn (рис. 6), после нормального охлаждения из жидкого состояния нагретого до эвтектической температуры и затем закаленного в воде. На микрофотограмме хорошо видно, что краевая зона на первичных кристаллах исчезла вместе с ободком цинка и слилась с ним, образовав при резком охлаждении тончайшую смесь.

2. Тепловой эффект, приписываемый перитектической реакции

Гейлер и Сюзерленд наблюдали тепловой эффект, обнаруженный впервые Розенхайном и Арчбеттом и принятый ими за признак перитектического образования фазы β, на сплавах, приготовленных из чистейших металлов. Он наблюдался авторами и на кривых охлаждения и на кривых нагрева. К сожалению, в работе соответствующие кривые приводятся лишь для сплава с 76% Zn. Для получения термических кривых в металлургическом отделе Национальной физической лаборатории используется хронограф Розенгайна. Хронограф позволяет записывать кривую в координатах температура — обратное значение скорости охлаждения, или $T, \frac{\Delta\tau}{\Delta T}$. Нетрудно видеть, что подобная кривая представляет первую производную от простой кривой охлаждения, записываемой в координатах температура—время.

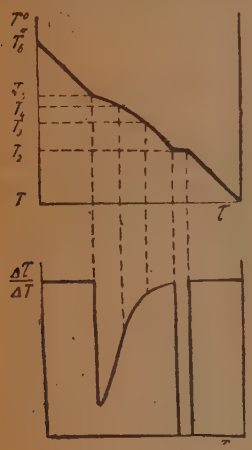


Рис. 7

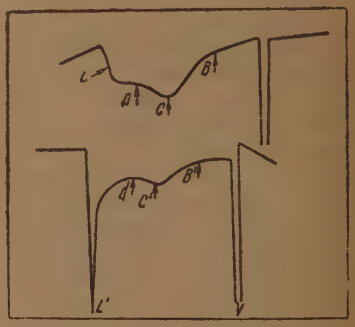


Рис. 8. Кривые нагрева (L, A, C, B) и охлаждения (L', A', C', B') для сплава с 76% Zn (Гейлер и Сюзерленд)

Очевидно, нонвариантное превращение на подобной кривой будет отмечено уходящим в бесконечность пиком (рис. 7); моновариантное превращение отмечается также пиком, но лежащим в пределах конечных значений $\frac{\Delta\tau}{\Delta T}$, величина которых определяется характером излома на кривой, отвечающем моновариантному превращению.

Кривые нагрева и охлаждения, полученные Гейлер и Сюзерленд для сплава с 76% Zn, приведены на рис. 8. Заметим, что кривая нагрева снята со сплава, не приведенного в равновесие отжигом после снятия кривой охлаждения того же сплава. Вследствие этого на кривой нагрева первый уходящий в бесконечность пик отвечает нонвариантному расплавлению двойной эвтектики, отсутствующей в равновесном сплаве. Точками B C A

отмечен второй термический эффект на кривой, который и является предметом обсуждения. Этот тепловой эффект не отвечает нонвариантному превращению, каким должно быть перитектическое превращение $\beta \rightleftarrows \alpha + ж$ и имеет место в широком температурном интервале. Как было указано ранее, максимум этого теплового эффекта смещается в зависимости от состава сплава и отмечен для исследованных Гейлер сплавов крестиками на диаграмме состояния (рис. 3).

Из цитированных работ несомненно следует, что перитектическая горизонталь, если она существует, заканчивается на кривой солидуса γ-твердого раствора близко к 70% Zn (точнее, между 69,3 и 70,5% Zn). Ясно, что при наличии перитектической реакции при 443° свойственный ей тепловой эффект не должен обнаруживаться во всех сплавах, содержащих от 70 до 0% Zn. Кривые охлаждения не могут быть использованы для установления этого факта, поскольку они не отвечают равновесному состоянию. Для этого необходимо снятие кривых нагрева со сплавов, предварительно приведенных в равновесное состояние.

Дифференциальные кривые нагрева были сняты нами на пирометре Курнакова со сплавов с 64 и 72% Zn, предварительно отожженных в эвакуированных трубках в течение 8 суток при 360°. Максимальный тепловой эффект при наличии перитектической реакции должен отвечать составу β фазы при 443°, который, как указывалось выше, по данным Гансон и Гейлер, Танабе и Овен и Пикуп, близок к 70% Zn. Тепловой эффект у сплава с 72% Zn должен быть очень близким к максимальному. У сплава с 64% Zn он вовсе не должен обнаруживаться.

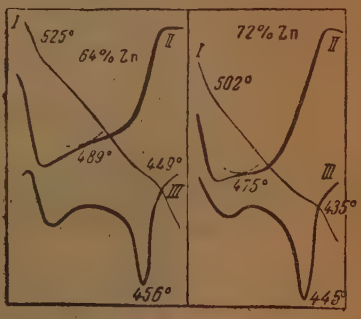


Рис. 9. Кривые нагрева сплавов с 64 и 72% Zn:

I — простая кривая нагрева; *II* — дифференциальная кривая; *III* — производная кривая

Обе кривые нагрева для сплавов с 64 и 72% Zn показаны на рис. 9 (*I*, *I*). Они аналогичны. На обеих дифференциальных кривых (*II*, *II*) хорошо отмечается температура начала расплавления (точка солидуса). За этим следует резкий спад дифференциальной кривой, свидетельствующий об эндотермической реакции расплавления. На обеих кривых отмечается далее замедление увеличения возникшей разности температур эталона (алюминий) и исследуемых сплавов. Кривая на широком участке плавно понижается, а затем резко поднимается после окончания расплавления. Однако на обеих кривых на пологих участках их отмечается появление незначительного, но совершенно явного изгиба — на кривой 72% Zn при 475°, а на кривой 64% Zn при 489°, так что его можно принять за границу между двумя участками кривой, свидетельствующую о двух, а не об одном моновариантном превращении. Совершенно ясно, что обе кривые свидетельствуют об одном и том же явлении в обоих сплавах. Сопоставляя это со сказанным ранее о границе перитектической горизонтали при 70% Zn, можно заключить, что в сплавах Al—Zn перитектической реакции не существует и что объяснение этой аномалии на кривых следует искать в другом.

На рис. 9 вычерчены также и первые производные кривые обеих экспериментальных кривых нагрева, которые очевидно могли бы быть получены на хронографе Розенгайна и, следовательно, подобны кривым нагрева Гейлер и Сюзерленд. На обеих кривых аномалия при нагреве обнаруживается еще яснее, чем на дифференциальных кривых, и они особенно отчетливо подчеркивают одинаковое ее происхождение в обоих сплавах (с 64 и 72% Zn)

В дальнейшем были сняты кривые нагрева с ряда сплавов, начиная от 35 и кончая 86% Zn, также после отжига 360° в течение 8 суток. Ряд

кривых, которых вполне достаточно для суждения об аномалии, приведен на рис. 10. Особенно отчетливо передают картину производные кривых нагрева.

Уже при 35% Zn наблюдается наличие двух минимумов на производных кривых. С постепенным повышением содержания Zn возрастает глубина первого минимума. Особенно ясно выступает это в интервале концент-

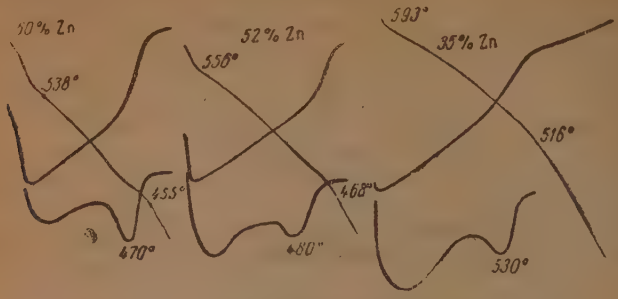


Рис. 10. Кривые нагрева сплавов с 35—82% Zn

раций от 60 до 70% Zn, где кривая солидуса имеет близкий к горизонтальному участок. Второй минимум, наоборот, становится все менее отчетливым и, наконец, исчезает на кривой сплава с 81% Zn.

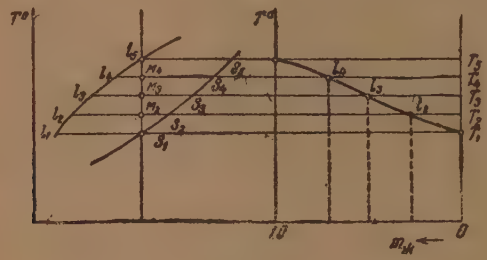


Рис. 11

На рис. 3 кружками показана температура первого минимума производной кривой нагрева от состава сплава. Крестики на том же графике отвечают максимумам Гейлер и Сюзерленд. Данные взяты из их таблицы для кривых нагрева, снятых со сплавов, приведенных в равновесие отжигом при 410—440° [11].

В интервале температур 440—452° изменения состава твердого раствора при кристаллизации или при обратном процессе происходят значительно быстрее, чем по обе стороны этого интервала. Это, несомненно, должно найти отражение на кривых нагрева или охлаждения соответствующих сплавов в появлении некоторой неравномерности хода кривой в этом температурном интервале, который может быть принят за тепловой эффект некоторой реакции. Аномалия на кривых должна, очевидно, обнаруживаться во всех сплавах от 88 до 60% Zn и не иметь места в сплавах, содержащих от 60% Zn и менее. Но, как мы видим из сопоставления кривых всех сплавов от 35 до 86% Zn, эта аномалия обнаруживается в интервале от 35 до 80%; изменяется лишь ее размер.

Пользуясь известным правилом отрезков, можно построить из диаграммы состояния для любого сплава кривую изменения количества превращающейся или появляющейся при реакции фазы, в функции от температуры. Представляет интерес сопоставить с кривыми нагрева кривые изменения количества, образующейся при равновесии жидкой фазы. Построе-

ние подобных кривых очень просто. Очевидно, при нагреве сплава до температуры T_1 (рис. 11) количество жидкой фазы в сплаве равно нулю. Кривая при температурах ниже T_1 совпадает с осью ординат. При температуре T_2 количество жидкой фазы определяется отношением длин отрезков $\frac{s_2m_2}{s_2l_2}$. Численное выражение этого отношения в долях единицы соответствует точке l_2 на нашем графике. Температуре T_3 отвечает новое отношение $\frac{s_3m_3}{s_3l_3}$ и новая точка l_3 и т. д. При температуре T_5 количество жидкой фазы отвечает единице. При температурах выше T_5 кривая совпадает с ординатой, отвечающей единице.

Простая кривая нагрева сплава вычерчивается, как известно, в координатах температура—время превращения. Так как это время пропорционально количеству образующейся при реакции фазы (в нашем случае

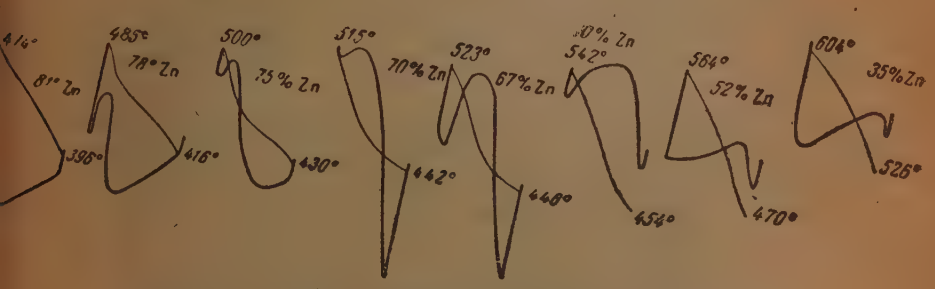


Рис. 12. Расчетные кривые нагрева сплавов с 35—81% Zn

жидкости), то характер кривой нагрева определяется в основном кривой изменения количества жидкости, координатами которой служат температура—масса образующейся жидкой фазы *.

На рис. 12 приведены построенные таким образом по диаграмме Гейлер и Сюзерленд кривые для рассмотренных ранее сплавов. Под каждой кривой построена производная этой кривой по температуре, которая, очевидно, должна быть по характеру аналогична производным от экспериментальных кривых нагрева.

Очевидно, подобие обеих серий кривых для всех концентраций сплавов. Для сплава с 35% Zn на производной расчетной кривой столь же отчетливо обнаруживаются два минимума, как и на производной экспериментальной кривой.

Несомненно, что характер кривых нагрева определяется диаграммой состояния, т. е. характером изменения кривых ликвидуса и солидуса.

Полученные здесь данные, однако, не снимают вопроса о причине аномального изменения кривой солидуса в области концентраций от 60 до 72% Zn. Для решения этого вопроса мы обратились к изучению изменения электрического сопротивления сплавов в этой области при высоких температурах.

Правда, полученная Финком и Уиллей изотерма электросопротивления при 360° не давала каких-либо указаний на неравномерное изменение свойства в интересующей нас области. Поэтому первые результаты наших измерений оказались в известной степени неожиданными.

Образцы для измерения электрического сопротивления были получены насасыванием жидкого металла в фарфоровые трубочки (диаметром 3 мм) по методу Степанова [13]. Перед измерениями они были подвергнуты

* Пропорциональность между временем превращения и количеством образующегося вещества не является строгой, так как с температурой меняется теплоемкость фаз, но это практически не отразится на характере кривой нагрева.

отжигу при 360° в течение 6 суток, в эвакуированных трубках. Затем образцы по одному помещались в трубчатую печь, служившую для нагрева при собственно измерениях, с трубкой из тугоплавкого стекла, в которой

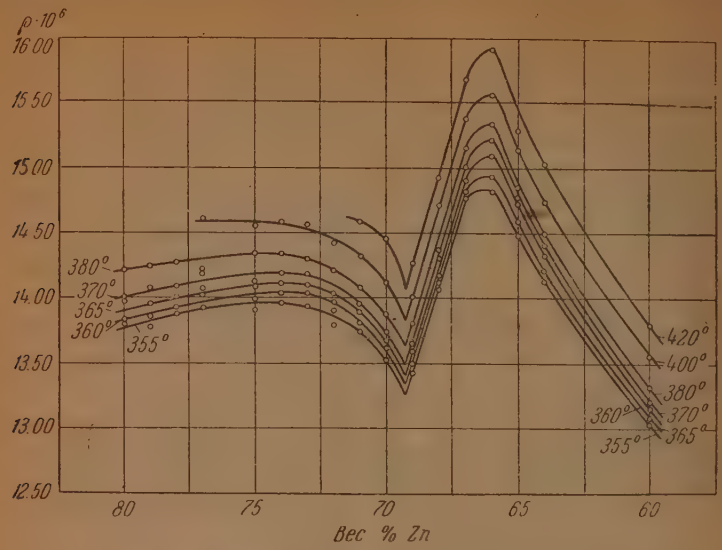


Рис. 13. Изотермы электросопротивления литых сплавов Al — Zn

поддерживалась атмосфера углекислоты и которая служила рабочим пространством печи. Провода, подводящие ток и снимающие напряжение, приваривались непосредственно к образцу. Измерения производились с помощью мостика Томсона.

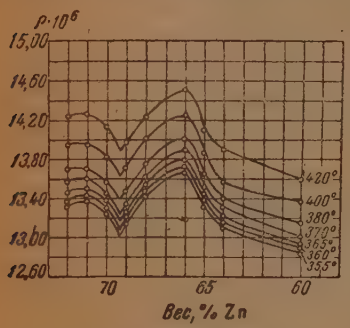


Рис. 14. Изотермы электросопротивления деформированных сплавов Al — Zn

В зависимости от концентрации сплава первоначальная температура в печи устанавливалась от 440 до 380°, впоследствии она постепенно снижалась. При каждой температуре измерения образец выдерживался до достижения им постоянного электрического сопротивления. Предварительные опыты показали, что при таком режиме постоянная величина электрического сопротивления устанавливается очень быстро, если в сплаве отсутствуют какие-либо структурные превращения. При наличии последних сплавы выдерживались до 20—30 часов.

Результаты всех измерений для данной серии образцов показаны на рис. 13. Неожиданным оказалось наличие на кривых при всех температурах максимума около 66% и минимума около 69% Zn.

Измерения были повторены на новых образцах, приготовленных по тому же методу. Результаты повторились.

В третий раз были приготовлены образцы в виде проволок, диаметром 2,7 мм, отпрессованных при 250° из слитков, диаметром 10 мм, отлитых в железную толстостенную изложницу и затем калиброванных в волоке до диаметра 2,7 мм.

Измерения электрического сопротивления при высоких температурах на этих образцах были произведены с целью сравнения наших резуль-

татов с данными Финка и Уиллея, образцы которых представляли вырезанные из прокатанных листов пластинки. Абсолютные значения электрического сопротивления в этом случае оказались ниже значений литых образцов, однако ход кривых оказался тем же (рис. 14). Во всех трех сериях измерений на изотермах для всех температур в однородной области

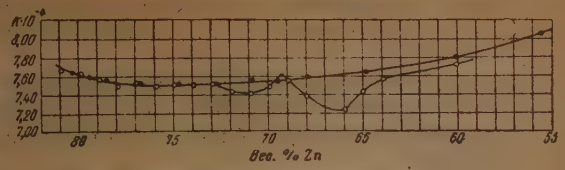


Рис. 15. Изотермы электропроводности;
● — Финк и Уиллей; ○ — авторы

γ-твердого раствора был найден максимум при 66% Zn и минимум около 69% Zn или 49 ат % Zn.

На рис. 15 сопоставлены полученные нами значения электропроводности при 365° с данными Финка и Уиллея для тех же температур. Результаты обеих работ согласуются очень хорошо; исключение составляют спла-

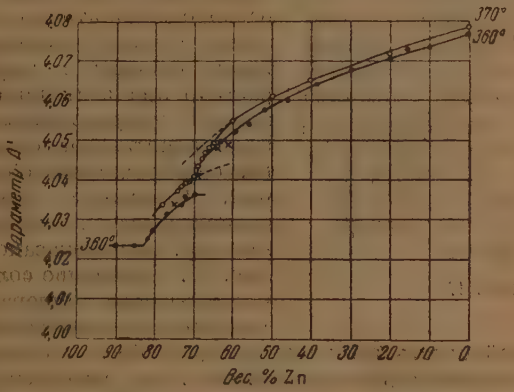


Рис. 16. Изотермы параметра:
● — Овен и Пикуп; × — Эдвуд; ○ — авторы

вы в наиболее интересной области концентраций, которые у Финки и Уиллея лежат выше.

Полученные результаты заставили нас обратиться к рентгеновскому исследованию сплавов Al—Zn при высоких температурах. Был измерен параметр сплавов в интервале концентраций от 0 до 80% Zn при 370°. Съемка производилась на излучении меди в камере Дебай-Шерера, специально приспособленной для высоких температур. Измерялись отражения от плоскости (333). Образцы имели вид проволок, диаметром 0,6 мм, приготовленных таким же способом, как и для измерения электросопротивления, и так же отожженных при 360°.

Полученные результаты представлены на рис. 16 (светлыми кружками).

Как видно из рис. 16, кривая изменения параметра при 370° совершенно явно обнаруживает аномальное изменение в сплавах, содержащих более 60% Zn. До этого состава кривая монотонно понижается от значения параметра для чистого алюминия, но резко уклоняется вниз после 60% Zn. Уменьшение параметра в этом интервале концентраций связано, очевидно, с более тесным сближением атомов Al и Zn в кристаллической решетке.

Полученные данные не противоречат данным работ Овена и Пикупа и Элвуда [14], измерявших параметр сплавов Al—Zn при 360 и 370°.

На рис. 16 черными точками представлены данные Овена и Пикупа. Их кривая при 360° показывает плавное изменение параметра до состава, отвечающего 70% Zn. Для этого сплава авторы дают два значения параметра (для β- и γ-фаз). С повышением концентрации цинка параметр снова изменяется плавно до концентрации 83% Zn, за которой начинается двухфазная область.

По данным Элвуда, нанесенным на этой же диаграмме крестиками, параметр непрерывно изменяется при 370° в области концентраций от 75 до 60% Zn. Это изменение происходит более резко по сравнению с двумя ветвями Овена и Пикупа.

Совместное рассмотрение этих данных показывает, что параметр β-твердого раствора алюминия выше 350° изменяется непрерывно во всем интервале концентраций от 0 до 80% Zn и притом неравномерно от 66 до 75% Zn.

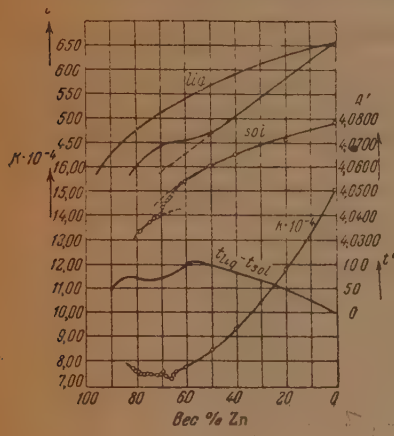


Рис. 17

Очевидно, изменение обоих свойств — электропроводности и параметра — свидетельствует о проявлении новой химической связи в этих сплавах между разнородными атомами в решетке, т. е. между атомами алюминия и цинка, которая приводит к тому, что твердый раствор при этих концентрациях становится упорядоченным. Теперь становится понятным и изменение хода кривой солидуса в этой области концентраций. Нормально кривая солидуса должна была бы проходить за 60% Zn так, как показано пунктиром на рис. 17. Уклонение солидуса в сторону более высоких температур за этой концентрацией указывает на большую термическую устойчивость этих твердых растворов в отличие от твердых растворов с меньшим содержанием цинка. Это отражает тот же процесс упорядочения в этой области концентраций. О том же говорит и кривая интервала кристаллизации, представленная на рис. 17. Из хода кривой солидуса следует, что упорядоченный твердый раствор оказывается устойчивым вплоть до температур плавления.

Естественно возникает вопрос: свойственно ли подобное явление только системе Al—Zn или же в металлических сплавах оно более распространено?

Исходя из того, что при более резком проявлении сил химической связи в твердом растворе на кривой солидуса (а значит и ликвидуса) может возникнуть максимум, следовало искать три возможные формы подобных диаграмм состояния (рис. 18). На рис. 18 приведены некоторые металлические системы, в которых мы действительно находим те же структурные отношения, что и в системе Al—Zn. Данные о некоторых из них приводятся на фиг. 19, 20, 21. Это системы Fe—Si, Au—Mn и Tl—Bi.

На кривой солидуса первой системы (фиг. 20) намечается тот же перегиб, что и в системе Al—Zn, при ~ 15 ат % Si. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [16] в области α-твердого раствора Si в Fe действительно установлена сверхструктура, которая по линиям на рентгенограмме обнаруживается при 14,3% Si; при еще меньших содержаниях Si упорядочение в этом твердом растворе обнаруживается по изменению параметра (кривая *a*). С ~ 9% Si кривая резко уклоняется вниз, что указывает на аномальное сжатие в решетке твердого раствора. Кривая ϰ пред-

ставляет кривую электропроводности, на которой при 25% Si, т. е. при стехиометрическом составе Fe_3Si, который приписывается сверхструктуре, обнаруживается максимум, как это обычно и наблюдается при появлении химических соединений.

В системе Au—Mn (фиг. 21) на кривой солидуса при составе соединения с той же кристаллической решеткой, что и весь твердый раствор Mn

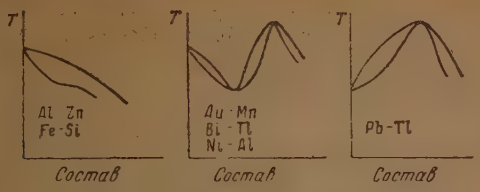


Рис. 18.

в Au, обнаруживается максимум, которому отвечает максимум на кривой электропроводности $\varkappa$ и минимум на кривой твердости [17].

В системе Tl—Bi (рис. 21) картина та же, что и для системы Au—Mn. Повидимому, вследствие меньшего проявления сил химической связи

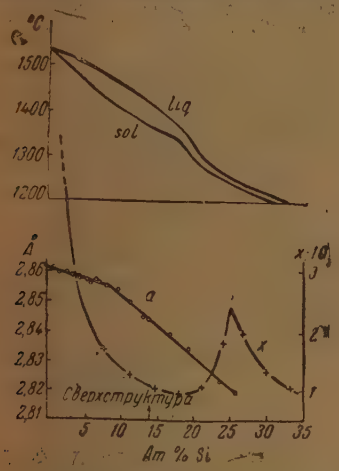


Рис. 19. Система Fe — Si

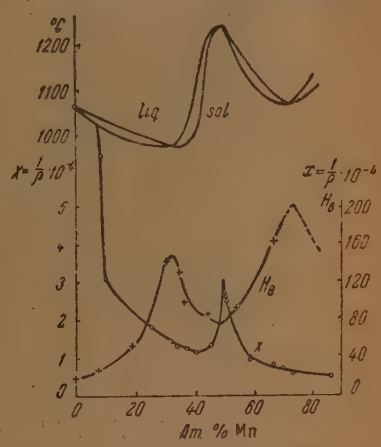


Рис. 20. Система Au — Mn

между разнородными атомами в этой системе на кривой солидуса обнаруживается слабый максимум, которому отвечают перегибы на кривой электропроводности (кривая $\varkappa_{100}$) и твердости (HB) [18].

Во всех указанных случаях упорядоченный твердый раствор оказывается стабильным до появления жидкой фазы, что обнаруживается на диаграмме состояния по форме солидуса.

Следует обратить внимание еще на систему Cu—Be (рис. 22), где в области твердых растворов на этот раз не α-, а β-фазы, линия солидуса изменяется подобно тому, как это имеет место для системы Au—Mn. Отличие только в том, что на линии солидуса отсутствует максимальная точка. Известно [15], что β-фаза обладает кубической объемноцентрированной решеткой с неупорядоченным распределением атомов, а соседняя с ней γ-фаза, с той же точно структурой, является упорядоченным твердым раствором. Двухфазная область (β+γ) в этой системе при температуре выше 840° резко суживается, так что при достижении кривой солидуса ограничивающие эту двухфазную область кривые практически сливаются в одну точку. Вполне вероятно (тем более, что двухфазная область не исследо-

валась выше 840°), что она замыкается при более высоких температурах, как это имеет место в системе Al—Zn, т. е. области β- и γ-фаз непрерывно переходят одна в другую.

Выводы

Принимавшееся до сих пор образование самостоятельной промежуточной фазы в системе Al—Zn не имеет места. Наблюдающиеся в этой системе аномалии в виде тепловых эффектов при 443° объясняются образованием упорядоченной структуры в области твердого раствора Zn в Al выше 60% Zn.

Это показано путем измерения электросопротивления и параметра при высоких температурах, снятия кривых нагрева равновесных сплавов, изучения микроструктуры сплавов. В отличие от известных до сих пор сверхструктур, в нашем случае упорядоченный твердый раствор оказывается стабильным до перехода в жидкое состояние. Подобные сверхструктуры обнаруживаются и в других системах (например, Fe—Si, Au—Mn, Tl—Bi и др.)

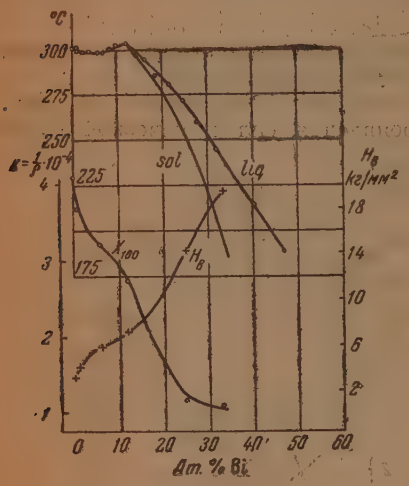


Рис. 21. Система Tl — Bi

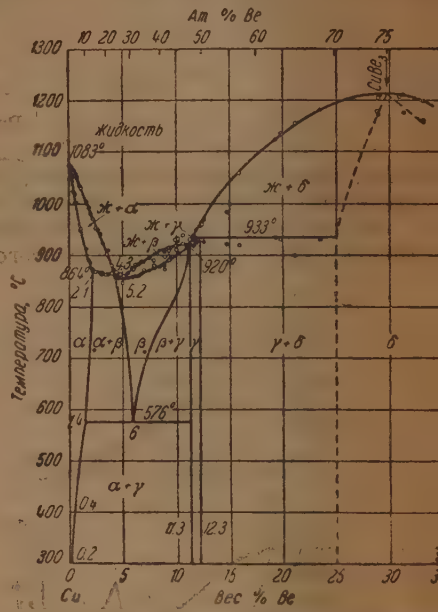


Рис. 22. Диаграмма состояния системы Cu — Be:

○ — Эстерхельд; ● — Верчерс

Устанавливается, таким образом, новый интересный класс металлических фаз, в которых осуществляется непрерывный переход от неупорядоченных твердых растворов к упорядоченным структурам при изменении концентрации. В этих системах упорядоченные структуры сохраняются до температуры плавления, что отражается непосредственно на диаграмме состояния. В этом отличие этой группы металлических фаз от сверхструктур, подобных Cu_3Au, Fe_3Al и т. д., неустойчивых при высоких температурах и переходящих в неупорядоченные твердые растворы.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
г. Москва

Поступила
29.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Roland-Gosselin, Bull. Soc. Encour. Ind. nat., v. 1, pp. 1308, 1896.
2. E. S. Shepherd, J. physic. Chem. 9, 304—112, 1905.
3. W. Rosenhain a. S. W. Archbutt, J. Inst. Met. 6, 236—250, 1911.
4. D. Hanson a. M. Gayler, J. Inst. Met., 27, 267—294, 1922.
5. T. Tanabe, J. Inst. Met., 32, 415—427, 1924.
6. E. Schmid a. G. Wassermann, Metallkunde. 11, 386—387, 1932; Предварительное сообщение. Z. Metallwirtsch. 26, 145—150, 1934.
7. M. Schwarz u. O. Summa, Metallwirtsch. 11, 369—371, 1932.
8. E. A. Owen a. J. Hall, Philos. Mag. 17, 433—457, 1934.
9. E. A. Owen a. L. Pickup, Phil. Mag. 20, 761—777, 1935.
10. W. L. Finka. L. A. Willey, Trans. Am. Inst. Met. Eng. 122, 244, 1936.
11. M. Gayler a. S. G. Sutherland, J. Inst. Met. 63, 123—135, 1938.
12. А. С. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, 1935.
13. Н. Н. Степанов, Об электропроводности металлических сплавов в связи с электронной теорией, 1911.
14. E. C. Ellwood, J. Inst. Met. 66, 1940.
15. G. Wassermann, Z. Metallkunde 26, 257, 1934; G. F. Kossolapow u. A. K. Trapesnikow, Metallwirtsch. 14, 45, 1935.
16. A. Carnot et E. Gontal, C. R. 126, 1240, 1898.
17. В. А. Немилови А. А. Рудницкий, Изв. сектора платины, вып. 13, 1936.
18. Н. С. Курнаков, Жемчужный и Тарарин, Z. anorg. allg. Chem. 83, 200—227, 1913.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИВИНИЛА И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ СПИРТА

И. Годнев и В. Морозов

1

Вопросу вычисления термодинамических функций дивинила посвящено уже много работ. Еще в 1936 г. Кассель [1] вычислил поступательную и вращательную энтропию дивинила в предположении свободного вращения. Колебательная энтропия вычислялась Кистяковским и Ранзомом [2] в работе, посвященной полимеризации газообразного дивинила. Цейзе [3] выполнил вычисление термодинамических функций дивинила и констант равновесия ряда реакций, применив модель „твердой" транс-конфигурации. Теплоемкость дивинила вычислялась Стулем и Майфельдом [4,5]. Астон, Моэссен, Харди и Сцасс [6], произведя измерения теплоемкости газообразного дивинила при 299 и 363° К, получили значительные расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями теплоемкости. Эти авторы предполагали существование двух форм, при условии $\Delta F = \Delta H = 1500$ кал./моль для перехода цис-формы в транс-форму. Термодинамическим свойствам дивинила посвящено также несколько работ [7,8] американских исследователей. К сожалению, в выборе модели молекулы дивинила имеется некоторая неопределенность, вследствие чего между результатами разных исследователей получается значительное расхождение.

Во время выполнения настоящей работы появилось обстоятельное исследование Астона, Сцасса, Вулли и Брикведд [9] о термодинамических свойствах газообразного дивинила и нормальных бутенов, представляющее пересмотр доклада [7] о свободной энергии и теплосодержании дивинила и изопрена. Вычисления Астона и сотрудников [9], выполненные для интервала температур 298—1500° К, были проведены в предположении заторможенного вращения и большей устойчивости транс-конфигурации; предполагалось также, что колебательные частоты и энтропия вращения цис- и транс-изомеров одинаковы. Однако предположение указанных авторов о большей устойчивости транс-дивинила, опирающееся на работы Брадека и Каховека [10] и Мулликена [11], недостаточно обосновано, так как имеется много данных в пользу противоположного заключения.

В самом деле, преобладающее наличие транс-конфигурации, обнаруженное Шомакером и Паулингом [12] по электронограмме газообразного дивинила, объяснено Сыркиным, Дяткиной и Жуховицким [13], представившими ряд соображений о большей термодинамической устойчивости цис-конфигурации в газообразном состоянии и большей устойчивости транс-конфигурации в твердом состоянии. Цис-конфигурация была принята и в работе Ковнера [14].

Расмуссен, Туниклиф и Браттэн [15] тоже приходят к заключению о большей устойчивости цис-изомера газообразного дивинила, хотя их данные могут вызвать возражения.

Из изложенного вытекает, что в настоящее время вопрос о большей устойчивости цис- или транс-конфигурации нельзя считать решенным.

Поэтому целесообразно вычислить термодинамические функции дивинила, предположив в отличие от Астона, Сцасса, Вулли и Брикведде, бо́льшую устойчивость цис-конфигурации. С другой стороны, целесообразно не вводить гипотезу о форме потенциального барьера и исследовать случай смеси изомеров с различными частотами крутильных колебаний. При этом следует учесть и различие в величинах моментов инерции цис- и транс-форм.

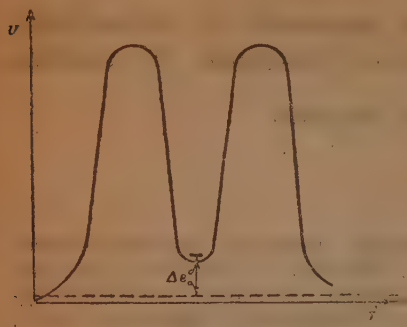


Рис. 1

II

Представляет интерес вывести формулы, дающие зависимость термодинамических функций смеси поворотных изомеров [17] от констант равновесия между изомерами в общем виде (с учетом разных частот колебаний, разных моментов инерции и пр.), тем более, что работа по изучению изомеров начата [17] и к настоящему времени Ельяшевичем и Степановым [18,19] разработан удобный метод вычисления колебательных частот сложных молекул, в том числе и поворотных изомеров.

Пусть газ состоит из смеси двух форм, имеющих достаточно высокие барьеры, допускающие возможность крутильных колебаний. Обозначим разность энергии изомеров через Δe^0_0 (рис. 1).

В случае смеси в выражении полной суммы состояний всего газа [20,29]

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{Q^N}{N!}, \tag{1}$$

где Q — сумма состояний по уровням энергии молекулы, мы можем величину Q представить в виде суммы

$$Q = Q_1 + Q_2, \tag{2}$$

где Q_1 и Q_2 — суммы состояний по уровням энергии молекул для первого и второго изомеров. Для константы равновесия двух форм имеем

$$K = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{x}{1-x}, \tag{3}$$

где x — молярная доля второго изомера.

Из выражений (2) и (3) следует

$$Q = Q_1(1 + K). \tag{4}$$

Свободная энергия газа [20]

$$F = -kT \ln Z, \tag{5}$$

что дает для термодинамического потенциала при постоянном давлении

$$\Phi = F + pV = F + NkT = -kTN \ln \frac{Q}{N}. \tag{6}$$

Из выражений (4) и (6) для одного граммоля мы получим

$$\Phi = -RT \ln \frac{Q_1}{N_0} - RT \ln (1 + K) \tag{7}$$

$$\frac{\Phi}{T} = \left(\frac{\Phi_1}{T}\right) - R \ln (1 + K), \tag{8}$$

где Φ_1 — термодинамический потенциал 1-го изомера, рассчитанный на один моль:

$$\Phi_1 = -RT \ln \frac{Q_1}{N_0}. \tag{9}$$

Аналогично, для одного моля 2-го изомера

$$\Phi_2 = -RT \ln \frac{Q_2}{N_0} \tag{10}$$

и

$$\Phi_2 - \Phi_1 = -RT \ln \frac{Q_2}{Q_0} = -RT \ln K. \tag{11}$$

Заменяя суммы состояний Q_1 и Q_2 в равенстве (3) их значениями

$$Q_1 = Q'_T Q'_{\text{rot}} Q'_{\text{vib}}, \tag{12}$$

$$Q_2 = e^{-\Delta e^0_0/RT} Q''_T Q''_{\text{rot}} Q''_{\text{vib}}, \tag{13}$$

где суммы состояний для поступательного движения одинаковы, $Q'_T = Q''_T$, мы получим

$$K = \frac{e^{-\Delta e^0_0/RT} Q''_{\text{rot}} Q''_{\text{vib}}}{Q'_{\text{rot}} Q'_{\text{vib}}} \tag{14}$$

или

$$\ln K = -\frac{\Delta e^0_0}{RT} + \ln \frac{Q''_{\text{rot}}}{Q'_{\text{rot}}} + \ln \frac{Q''_{\text{vib}}}{Q'_{\text{vib}}}. \tag{15}$$

Используя известное выражение для Q_{rot}

$$Q_{\text{rot}} = \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{(\pi ABC)^{1/2}}{\sigma} \tag{16}$$

и выражая $\ln \frac{Q''_{\text{vib}}}{Q'_{\text{vib}}}$ через соответствующий прирост термодинамического потенциала, получим

$$\ln K = -\frac{\Delta e^0_0}{RT} + \ln a - \frac{\Delta F_{\text{vib}}}{RT}, \tag{17}$$

где

$$a = \frac{(A_2 B_2 C_2)^{1/2}}{(A_1 B_1 C_1)^{1/2}}. \tag{18}$$

Дифференцирование равенства (17) по T дает

$$\frac{dK}{dT} = K\left(\frac{\Delta e_0^0}{RT^2} = \frac{RT\,\dfrac{\partial \Delta F_{\text{vib}}}{\partial T} - R\Delta F_{\text{vib}}}{R^2 T^2}\right),$$

$$\frac{dK}{dT} = K\left(\frac{\Delta e_0^0}{RT^2} + \frac{\Delta F_{\text{vib}}}{RT^2} - \frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial \Delta F_{\text{vib}}}{\partial T}\right).$$

или

$$\frac{dK}{dT} = K\left(\frac{\Delta e_0^0 + \Delta E_{\text{vib}}}{RT^2}\right). \tag{19}$$

Для энтропии мы имеем

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = R\ln\frac{Q}{N_0} + RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p. \tag{20}$$

Отсюда для одного моля

$$S = S_1 + R\ln(1+K) + RT\frac{1}{1+K}\cdot\frac{dK}{dT}. \tag{21}$$

или

$$S = S_1 + R\ln(1+K) + \frac{K}{1+K}\cdot\frac{\Delta e_0^0 + \Delta E_{\text{vib}}}{T}. \tag{22}$$

Легко показать, что (21) и (22) эквивалентны обычной формуле вычисления энтропии с учетом эффекта смешения. В самом деле, дифференцируя равенство (11), получим

$$-S_2 + S_1 = -R\ln K - RT\frac{1}{K}\frac{dK}{dT},$$

т. е.

$$S_2 = S_1 + R\ln K - RT\frac{1}{K}\frac{dK}{dT}. \tag{23}$$

С другой стороны,

$$S = (1-x)S_1 + xS_2 + \Delta S_2, \tag{24}$$

где S_1 и S_2 — энтропии изомеров, рассчитанные на один моль при давлении, равном давлению смеси (например, при $p = 1$ атм), а ΔS — энтропия смешения

$$\Delta S = -R\sum_i x_i \ln x_i = -Rx\ln x - R(1-x)\ln(1-x);$$

здесь

$$x = \frac{K}{1+K}, \quad 1-x = \frac{1}{1+K}.$$

Таким образом,

$$\Delta S = -R\frac{K}{1+K}\ln K + R\ln(1+K). \tag{25}$$

Подставляя значение ΔS и выражение для S_2 из формулы (23) в равенство (24), мы получим, как и следовало ожидать, формулу (21).

Выражение, аналогичное формуле (24), получается и для термодинамического потенциала.

Формула для теплосодержания (энтальпии) получается из равенства (4) и общей формулы

$$H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p.$$

Мы имеем

$$H = H_1 + RT^2 \frac{1}{1+K}\frac{dK}{dT} \tag{26}$$

или

$$H = H_1 + \frac{K}{1+K}(\Delta e_0^0 + \Delta E_{\text{vib}}) \tag{27}$$

или

$$H = (1-x)H_1 + xH_2, \tag{28}$$

так как

$$\Delta e_0^0 + \Delta E_{\text{vib}} = H_2 - H_1.$$

Наконец, для теплоемкости

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = -T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$$

мы будем иметь

$$C_p = C_{p1} + \frac{2RT\frac{dK}{dT}}{1+K} + \frac{RT^2\frac{d^2K}{dT^2}}{1+K} - \frac{RT^2\left(\frac{dK}{dT}\right)^2}{(1+K)^2} \tag{29}$$

или

$$C_p = (1-x)C_{p1} + xC_{p2} + \frac{K}{(1+K)^2}\cdot\frac{1}{RT^2}(\Delta e_0^0 + \Delta E_{\text{vib}})^2. \tag{30}$$

Интересно отметить частный случай формулы (80) при существовании двух изомеров с одинаковыми частотами и равными моментами инерции. В этом случае

$$\Delta E_{\text{vib}} = 0, \quad C_{p1} = C_{p2}, \quad K = e^{-\frac{\Delta e_0^0}{RT}}$$

и

$$C_p = C_{p1} + \frac{R\left(\frac{\Delta e_0^0}{RT}\right)^2 e^{\frac{\Delta e_0^0}{RT}}}{\left(e^{\frac{\Delta e_0^0}{RT}} + 1\right)^2}. \tag{31}$$

Последнее слагаемое в равенстве (31) аналогично формуле Эйнштейна для теплоемкости, отличаясь знаком в знаменателе.

III

Полученные формулы были применены для вычисления термодинамических функций дивинила. Основные параметры были взяты из работы Шомакера и Паулинга [12]:

$$C-C=1{,}46\text{Å},\quad C=C=1{,}35\text{Å} \text{ и } \angle C-C=C=124^\circ.$$

Расстояние C — H принято равным 1,08Å и углы

$$\angle C=C-H=118^\circ,\quad \angle H-C-H=120^\circ.$$

Атомные веса водорода и углерода были приняты соответственно: $A_H=1{,}008$, $A_C=12{,}010$, откуда $M_{див}=54{,}088$.

Моменты инерции и произведения инерции, вычисленные для центральных осей, причем ось x была проведена параллельно связи C — C, а ось z перпендикулярно площади молекулы, приведены в табл. 1, где также даны значения детерминанта тензора инерции

Таблица 1

Моменты инерции	Транс-форма	Цис-форма
$I_{xx}\cdot 10^{40}$	71,25	41,23
$I_{yy}\cdot 10^{40}$	139,71	139,71
$I_{zz}\cdot 10^{40}$	210,96	180,94
$I_{xy}\cdot 10^{40}$	—78,35	0
$I_{xz}\cdot 10^{40}$	0	0
$I_{yz}\cdot 10^{40}$	0	0
$(ABC)\cdot 10^{120}$	804900	1042200

$$ABC=\begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix}. \tag{32}$$

Из данных табл. 1 получается $\ln a=-0{,}1292$. Значение ABC трансформы несколько отличается (на 1,6%) от данных Астона и сотрудников [9].

Величина ABC, как функция угла φ, отсчитываемого от состояния транс, как показали наши вычисления, дается выражением

$$ABC=[-11008{,}0\cos^3\varphi-119190\cos^2\varphi-107814\cos\varphi+ \\ +1042640]\,10^{-120}. \tag{33}$$

Частоты колебаний транс-дивинила, за исключением частоты крутильных колебаний связи C — C, были приняты в соответствии с данными Астона и сотрудников [6]; эти частоты, приведенные в табл. 2, достаточно близки к новым данным, полученным ими же [9], отличаясь разной интерпретацией частот 520 см$^{-1}$ и 340 см$^{-1}$, из которых последняя в новой работе принята равной 326 см$^{-1}$; примененные нами частоты совпадают и с данными, использованными Цейзе [3], за исключением одной частоты γ(CH) и частоты крутильных колебаний связи C — C.

Колебательные частоты цис-дивинила неизвестны. Однако, применяя метод Питцера [21], использованный в свое время Кистяковским [2], мы могли приближенно найти значения частот цис-дивинила, приведенные в табл. 2.

Частоты крутильных колебаний относительно связи C — C для цис- и транс-изомеров ν_1 и ν_2 были вычислены из величин теплоёмкостей, данные Темплетоном, Дэвисом, Фельзингом [22] и Скоттом и Мелорсом [23].

При данном Δe_0^0 частоты ν_1 и ν_2 не являются независимыми, как это следует из формулы предельного значения частоты крутильных колебаний

$$\nu = \frac{n}{2\pi}\sqrt{\frac{v_0}{2I_{\text{пр}}}} \tag{34}$$

Таблица 2

Характер колебаний	Транс-форма	Цис-форма
Частоты углеродного остова	1635	1600 (2)
	1200	1000 (1)
	513	—
	1590	—
	520	380 (2)
ν (CH)	3000 (5)	3000 (6)
	3088	—
δ (CH)	1276	—
	1303	1440 (2)
	1437	—
	1285	1100 (4)
	1385	—
	1470	—
γ (CH)	665	570 (2)
	912	—
	1010	950 (4)
	340	—
	899	—
	914	—
C — C крутильные	175	190

и соотношения

$$v_{01} \approx v_{02} + \Delta e_0^0.$$

В результате расчетов для разных Δe_0^0 мы получили лучшие совпадения вычисленных теплоёмкостей с опытными при $\Delta e_0^0 = 2400$ кал/моль:

$$v_1 = 190 \text{ см}^{-1}, \quad v_2 = 175 \text{ см}^{-1}.$$

Этим значениям частот и соответствуют потенциалы

$$V_{01} = 16400 \text{ кал/моль}, \quad V_{02} = 14000 \text{ кал/моль},$$

что значительно отличается от данных Астона и сотрудников [9].

Для сравнения нами было выполнено вычисление потенциалов модификаций дивинила по методу Астона, Изерова, Щасса и Кеннеди [30], проверенного для случая вращения метильных групп. Однако применение этого метода дает минимальную потенциальную энергию для состояния дивинила, при котором плоскости CH—CH_2 перпендикулярны друг другу; наибольшая потенциальная энергия (~15000 кал/моль) оказывается в цис-систоянии. Наличие минимальной потенциальной энергии в повернутом состоянии ($\varphi = 90°$, $270°$) мало вероятно, и метод Астона и сотрудников в данном случае оказывается неприменимым.

Неопределенность в выборе формы потенциала и его величины оправдывает применение частот крутильных колебаний.

Результаты вычислений термодинамических функций дивинила, выполненных с помощью формул раздела II, при применении известных выражений для однородного газа $\left(\text{формулы } \frac{\Phi_1 - E_0^0}{T}, S_1, C_{p1}, H_1\right)$ приведены в табл. 3 (для $p = 1$ атм).

Таблица 3

T, °К	C_p	S	$-\frac{\Phi^0 - E^0_0}{T}$	$H^0 - E^0_0$	x
300	19,08	66,87	54,71	3 648	0,016
400	24,17	73,10	58,55	5 821	0,038
500	28,38	78,93	62,03	8 450	0,064
600	31,82	84,48	65,31	11 473	0,088
700	34,67	89,57	68,43	14 797	0,107
800	37,11	94,28	71,32	18 370	0,125
900	39,22	98,87	74,19	22 213	0,138
1000	41,04	103,05	76,84	26 215	0,146
1500	47,15	121,02	88,71	48 468	0,175

Значения термодинамических функций, вычисленных нами, довольно хорошо совпадают с данными Астона, Спасса, Вулли и Брикведде, хотя нами была исследована отличная модель молекулы. При температура выше 1000°К расхождение делается более значительным (в S и C_p), что объясняется переходом к свободному вращению в случае модели Астона и сотрудников. Таким образом, независимо от модели молекулы, возможно удовлетворительно рассчитать равновесие реакции синтеза дивинила

IV

Значения термодинамических функций дивинила, приведенные в табл. 3, были использованы нами для вычисления константы равновесия реакции

$$2C_2H_5OH \rightleftarrows H_2 + 2H_2O + C_4H_6. \tag{35}$$

Мы имеем

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p^2_{H_2O} \cdot p_{C_4H_6}}{p^2_{C_2H_5OH}} \tag{36}$$

и

$$\ln K_p = -\frac{\Delta E_0^0}{RT} - \frac{\Delta L}{R}, \tag{37}$$

где приведенный термодинамический потенциал $\frac{\Phi^0 - E_0^0}{T}$ обозначен через L.

При вычислении константы равновесия нами были применены данные $\frac{\Phi^0 - E_0^0}{T}$, полученные Гордоном [24] для паров воды; данные Джоки [25], дополненные и исправленные Дэвисом и Джонстоном [26], для водорода и данные Астона [27] для паров спирта. Отметим, что недавно Астон и сотрудники [30] с помощью своего метода нашли новое значение тормозящего потенциала в молекуле спирта для группы OH, значительно отличающееся от первоначального результата Шумана и Астона [28], однако значения термодинамических функций при новом

потенциале оказываются довольно близкими к первоначальным. Это обстоятельство дает возможность применить данные Астона [27]. При использовании данных Джоки, Дэвиса и Джонстона следует иметь в виду, что значения $\frac{\Phi^0 - E_0^0}{T}$, приводимые этими авторами, вычислены с включением энтропии спина, значение которой $R \ln 4 = 2{,}755$ должно быть вычтено из абсолютных значений для получения практических величин. Тепловой эффект реакции (35) был вычислен при 298,2°K по теплоте образования $H_2O_{(г)}$, $C_2H_5OH_{(г)}$ и $C_4H_{6(г)}$, значения которых приведены в табл. 4 вместе с величинами $H - E_0^0$ для температуры 298,2°K.

Таблица 4

Вещество	q (кал) при 298,2°K	$H^0 - E^0_0$ (кал)
$H_2O_{(г)}$	57 814	2 362
$H_{2(г)}$	0	2 024
$C_4H_{6(г)}$	−26 743	3 620
$C_2H_5OH_{(г)}$	56 300	3 274

Теплота образования воды была вычислена по теплоте образования H_2O (ж) [31] и средней теплоте испарения, принятой Джоки и Стоутом [32]; для дивинила были использованы новые данные Прозена и Россини [33]. Теплота образования спирта колеблется в пределах 56201—56625 [27, 28]; нами принято значение 56300 кал.

Значения $H^0 - E_0^0$ для воды и спирта взяты по Астону [27], и $H^0 - E_0^0$ для водорода получено прибавлением $\frac{5}{2} RT$ к данным Дэвиса и Джонстона [26].

Из данных табл. 4 тепловой эффект реакции при 298,2°K получается равным —23720 кал/моль и $\Delta E_0^0 = 19900$ кал/моль.

Значение ΔE_0^0 было проверено нами по величинам E_0^0, приводимым Астоном [27] и Астоном и сотрудниками [9]. В зависимости от разных значений E_0^0 для спирта величина ΔE_0^0 получается в пределах от 19800 до 20120 кал/моль

Результаты вычисления константы равновесия вместе с $\Delta\Phi^0$ и ΔH^0 приведены в табл. 5. Для проверки $\Delta\Phi^0$ и $\lg K_p$ были вычислены также по энтропии и теплосодержанию. Следует заметить, что у Астона [27] значение $\frac{H^0 - E_0^0}{T}$ для спирта при 400°K должно быть 12,85 вместо 12,95.

Интересными особенностями реакции (35) являются: быстрый рост константы равновесия с температурой, перемена знака $\Delta\Phi^0$ и слабое изменение теплового эффекта. Таким образом, реакция (35) при $T > 400$°K может служить примером эндотермических реакций с положительной максимальной работой при стандартных условиях.

Для суждения о состоянии равновесия мы вычислили парциальные давления равновесной смеси при общем давлении $P = 1$ атм, если через катализатор пропускаются пары спирта и если в системе не происходит других реакций. В этом случае

$$p_{H_2} = p_{C_2H_4} = y, \quad p_{H_2O} = 2y, \quad p_{C_2H_5OH} = 1 - 4y$$

Таблица 5

T, °К	ΔH°	$\Delta\Phi^\circ$	$\lg K_p$	K_p
300	23 724	7 099	$\bar{6}$,83145	$678{,}3 \cdot 10^{-8}$
400	24 540	1 478	$\bar{1}$,19276	0,1559
500	24 880	— 4 384	1,91489	82,20
600	25 156	— 10 195	3,71126	5 144,00
700	25 270	— 16 017	4,99773	$9\,948 \cdot 10$
800	25 029	— 21 929	5,98707	$9\,707 \cdot 10^2$
900	24 635	— 27 496	6,67292	$4\,709 \cdot 10^3$
1000	24 428	— 33 550	7,32796	$2\,128 \cdot 10$

и, следовательно,

$$K_p = \frac{-4y^4}{(1-4y)^2}.$$

Результаты этих вычислений приведены в табл. 6, где приведены парциальные давления равновесной смеси, соответственно реакции (35).

Таблица 6

T, °К	$p_{C_4H_6}$	p_{H_2}	p_{H_2O}	$p_{C_2H_5OH}$
300	(0,034)	(0,034)	(0,067)	(0,865)
400	0,200	0,200	0,399	0,201
500	0,246	0,246	0,492	0,016
600	0,249	0,249	0,498	0,004

Данные при 300°К заключены в скобки, так как температура кипения спирта при $P = 1$ атм равна 351°К. Интересно отметить, что при наличии только реакции (35) уже при 500°К практически получается предельное значение парциального давления дивинила 0,25 атм.

В заключение выражаем благодарность проф. Я. К. Сыркину за содействие при проведении данной работы.

Выводы

1. Выведены формулы для расчета термодинамических функций смеси двух изомеров, выражающие значения функций через константу равновесия в общем виде.

2. Вычислены термодинамические функции дивинила в интервале 300—1000°К в предположении существования смеси цис- и транс изомеров и большей устойчивости цис-конфигурации. Результаты вычислений удовлетворительно совпадают с результатами Астона, Спасса, Вулли и Брикведде.

3. Выполнено вычисление констант равновесия и равновесных парциальных давлений реакции получения дивинила из паров спирта; при этом оказывается, что при отсутствии других реакций уже при 400°K возможно получение равновесной смеси, содержащей 20 об. % дивинила.

Физико-химический институт им. Карпова
и
Ивановский химико-технологический институт

Поступила
18. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Kassel, Journ. Chem. Phys. 4, 435, 1936.
2. G. B. Kistiakowski, W. W. Ransom, Journ. Chem. Phys. 7, 725, 1939.
3. H. Zeise, Zs. f. Elektrochem. 50, 113, 1944.
4. D. R. Stull a. F. D. Mayfield, Ind. Eng. Chem., 35, 639, 1943.
5. D. R. Stull, Ind. Eng. Chem. 35, 1303, 1943.
6. J. G. Aston, G. W. Moessen. H. C. Hardy, G. J. Szasz. Journ. Chem. Phys. 12, 458, 1944.
7. J. G. Aston, G. J. Szasz a. F. G. Brickwedde, CA 38, 1944², 1944.
8. R. B. Scott, C. H. Meyers R. D. Rands, F. G. Brickwedde a. N. Bekkedahl, CA 39, 4792⁹, 1945 (J. Research Nat. Bur. Stand. 35, 39, 1945).
9. J. G. Aston, G. J. Szasz, H. W. Woolley a. F. G. Brickwedde, Journ. Chem. Phys. 14, 67, 1946.
10. K. Bradacs a. L. Kahovec, Zs. f. physik. Chemie (B) 48, 63, 1940.
11. R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. 14, 265, 1942.
12. V. Schomaker a. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 61, 1769, 1939.
13. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, А. А. Жуховицкий, Усп. хим. 10, 121, 1941.
14. М. А. Ковнер, Журн. физ. хим. 19, 325, 1945.
15. R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff a. R. R. Brattain, Journ. Chem. Phys. 11, 432, 1942.
16. М. В. Волькенштейн, Усп. хим. 13, 234, 1944.
17. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР 49, 111, 1945.
18. М. А. Ельяшевич, Докл. АН СССР 28, 605, 1940.
19. М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Докл. АН СССР 32, 481, 1941.
20. R. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938, Ch. XIV.
21. K. S. Pitzer, Journ. Chem. Phys. 5, 473, 1937.
22. D. H. Tempeleton, D. D. Davies a. W. A. Felsing, J. Am. Chem. Soc. 66, 2033, 1944; ibid. 67, 2279, 1945.
23. R. B. Scotta. J. W. Mellors, CA 39, 2690¹, 1945, (J. Research. Nat. Bur. Stand., 34, 243, 1945.
24. A. R. Gordon, Journ. Chem. Phys. 2, 65, 1934.
25. W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc. 52, 4816, 1930.
26. C. O. Davies a. H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 56, 1045, 1934.
27. J. G. Aston, Ind. Eng. Chem. 34, 514, 1942.
28. S. C. Schumann a. J. G. Aston, J. Chem. Phys. 6, 480, 1938.
29. И. Н. Годнев, Уч. записки Ивановского гос. пед. ин-та, I, 1, 42, 1941.
30. J. G. Aston, S. Isserow, G. J. Szasz a. R. M. Kennedy, J. Chem. Phys. 12, 336, 1943.
31. F. D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Stand. 6, I, 1931.
32. W. F. Giauque a. J. W. Stout, J. Am. Chem. Soc. 58, 1144, 1936.
33. E. J. Prosen a. F. D. Rossini, CA 39, 2449⁷, 1945 (J. Research Nat. Bur. Stand. 34, 59, 1945).

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

М. Г. Гоникберг

Вязкость двуокиси углерода при 20, 30, 32, 35 и 40° С и давлениях до 120 атм была исследована Филлипсом [1]. Им было обнаружено, что с повышением давления знак температурного коэффициента вязкости сжатого газа выше критической температуры (31,1° С) меняется с положительного на отрицательный. Далее, Филлипс установил, что кинематическая вязкость двуокиси углерода при повышении давления проходит через минимум.

Позднее оба этих явления наблюдались Михельсом и Гибсоном [2] у азота при 25, 50 и 75° С и давлениях до 965 атм, а затем Голубевым и Петровым [3] у окиси углерода при 0—250° С и давлениях до 800 атм.

Плотности, при которых происходит перемена знака температурного коэффициента вязкости, вообще говоря, близки к критическим; они возрастают с повышением приведенной температуры. Так, при 15—250° С вязкость водорода увеличивается еще с температурой во всем исследованном интервале давлений (до 800 атм) [3].

Оказалось возможным приближенно находить значения вязкости газов при высоких давлениях с помощью корреляционных графиков, строя приведенные изотермы $\frac{\eta_p}{\eta_{атм}}$, π, где π — приведенное давление [4]. В частности, это было недавно подтверждено на примере этилена, вязкость которого при 24° С и давлениях до 1000 атм была измерена методом осциллирующего диска [5] и вполне удовлетворительно соответствовала вязкости двуокиси углерода при той же приведенной температуре.

Теория вязкости сжатых газов при умеренных давлениях разработана Энскогом [6]. Согласно этой теории, передача количества движения в газе от слоя к слою осуществляется не только молекулами, проходящими через разделяющую эти слои плоскость, но и сталкивающимися молекулами, центры которых в момент столкновения расположены по обе стороны этой воображаемой плоскости.

Энског показал, что в газах при повышении давления отношение вязкости к плотности должно проходить через минимум (что и наблюдается в действительности). Величина этого отношения в точке минимума определяется из формулы

$$\left(\frac{\eta}{\rho}\right)_{\min} = 0{,}955\,\delta\sqrt{\frac{RT}{M}}, \qquad (1)$$

где ρ — плотность; R — газовая постоянная; M — молекулярный вес; δ — диаметр молекулы.

Вязкость сжатого газа вычисляется по уравнению

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{2{,}545}\left(\frac{\eta}{\rho}\right)_{\min}\cdot\left[\frac{1}{b\rho K} + 0{,}800 + 0{,}7614\,b\rho K\right], \qquad (2)$$

где $b\rho K$ находится из предложенного Энскогом уравнения состояния умеренно сжатых газов:

$$P+a\rho^2=\frac{RT}{M}\rho(1+b\rho K), \tag{3}$$

здесь a—константа; b—учетверенный объем молекул, на 1 г; K—коэффициент, характеризующий вероятность нахождения одной молекулы около другой. Значение K определяется по Клаузиусу и Больцману при малых ρ

$$K=1+0{,}625\,b\rho+0{,}287\,b^2\rho^2+\ldots \tag{4}$$

Рассмотрение значений b при различных температурах показывает, что эти значения (по теории Энскога) медленно уменьшаются с ростом температуры.

Уравнение (2) может быть также переписано по Энскогу следующим образом:

$$\eta=\eta_0\left(\frac{1}{K}+0{,}800\,b\rho+0{,}7614\,b^2\rho^2K\right), \tag{5}$$

где η_0 — вязкость идеального газа.

Подставляя в (5) значение K из (4), получаем

$$\eta=\eta_0(1+0{,}175\,b\rho+0{,}86\,b^2\rho^2+\ldots). \tag{6}$$

Лейпунский [7] проверил приложимость формулы (6), используя все имевшиеся в его распоряжении данные для вязкости сжатых газов, и пришел к заключению, что она удовлетворительно отображает эти данные для неполярных газов (с некоторой тенденцией к получению завышенных значений вязкости при высоких плотностях). Легко убедиться, что расчеты Лейпунского, произведенные по этой формуле с использованием лишь написанных здесь членов ряда, законны лишь до небольших значений $b\rho$. Между тем автор провел таким же образом расчеты даже при $b\rho>1$, чем поставил под сомнение правильность полученных им результатов при высоких давлениях.

Михельс и Гибсон [2] несколько иначе подошли к расчету вязкости сжатых газов по Энскогу. Они переписывают уравнение (3) следующим образом:

$$P+a\rho^2=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \tag{7}$$

пренебрегая изменением b и K от температуры (в малом интервале температур при постоянной плотности). Таким образом, они исходят из более общего уравнения состояния, в котором предполагается, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T=a\rho^2. \tag{8}$$

Действительно, для большинства газов соотношение (8) имеет место при не слишком высоких давлениях и достаточно высоких температурах. Для двуокиси углерода оно подтверждается, пожалуй, лучше, чем для остальных газов, как это показали работы Михельса с сотрудниками [8]. Для азота [9], метана [10] и ряда других газов формула (8) соблюдается несколько хуже, причем отклонения от нее увеличиваются с повышением давления и с понижением температуры. Для этилена [11] соотношение (8) при 25° С соблюдается лишь при малых давлениях; отклонение от него при давлениях порядка 300—400 атм и

выше весьма значительно. Бесспорно, это обстоятельство должно сказаться на результатах расчета вязкости газов при высоких давлениях на основании формулы (7).

Из сопоставления (3) и (7) следует

$$b\rho K = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\frac{RT}{M}\rho} - 1. \qquad (9)$$

Таким образом, из (1) и (9) могут быть найдены все величины, которые требуются для расчета по формуле (2). Однако значения диаметра молекул δ могут быть, как известно, получены различными методами и соответственно различаться. Поэтому целесообразнее написать формулу (2) в виде

$$\eta = B\rho\left[\frac{1}{b\rho K} + 0{,}800 + 0{,}7614\, b\rho K\right], \qquad (10)$$

где

$$B = 0{,}375\sqrt{\frac{KT}{M}}\,\delta.$$

Тогда постоянство значений B по изотерме вязкости будет свидетельствовать о приложимости к этой изотерме формулы (10).

Ниже приведены расчетные данные B для некоторых газов. Отклонения значений B от $B_{ср}$ равны отклонениям опытных значений вязкости от вычисленных (в процентах).

Данные табл. 1 показывают, что по формуле (10) могут быть приближенно рассчитаны вязкости большинства газов при тех давлениях и температурах, когда изотермы ΔE, ρ близки к прямым. Для этилена при высоких давлениях формула Энскога оказывается неприменимой, как этого и следовало ожидать на основании соображений, изложенных выше. С ростом приведенной температуры область применимости формулы Энскога расширяется в сторону более высоких давлений.

Таблица 1

Значения B в формуле Энскога

Давление, атм	N_2, 50° С		CO_2, 40° С		CO, 0° С		C_2H_4, 24° С	
	$B \cdot 10^4$ из опытных данных	откл. $B_{оп}$ от $B_{ср}$, в %	$B \cdot 10^4$ из опытных данных	откл. $B_{оп}$ от $B_{ср}$, в %	$B \cdot 10^4$ из опытных данных	откл. $B_{оп}$ от $B_{ср}$, в %	$B \cdot 10^4$ из опытных данных	откл. $B_{оп}$ от $B_{ср}$ в %
100	3,51	+3,0	2,88	—2,6	3,19	+1,7	4,37	— 2,2
200	3,50	+2,8	2,97	+0,3	3,17	+1,2	4,35	— 2,6
300	3,47	+1,8	2,97	+0,3	3,16	+0,8	4,40	— 1,6
400	3,41	0,0	2,94	—0,6	3,12	—0,5	4,55	+ 1,8
500	3,40	—0,3	—	—	3,10	—1,2	4,55	+ 1,8
600	3,30	—3,2	2,99	+1,0	3,10	—1,2	4,58	+ 2,5
800	3,33	—2,2	2,98	+0,6	3,11	—0,8	4,73	+ 6,0
1000	3,37	—1,1	—	—	—	—	5,03	+12,8
$B_{ср}$	3,41		4,96		3,135		4,47*	

* Для этилена $B_{ср}$ взято в интервале 100—600 атм.

Однако, при рассмотрении вязкости сжатых газов возможен и принципиально иной подход. Отрицательный температурный коэффициент вязкости газов при высоких давлениях позволяет предположить в них тот же механизм вязкости, что и в жидкостях. Еще Широковым [3] было показано на основании данных Филлипса [1], что изменение вязкости с давлением выше и ниже критической температуры может быть выражено одним и тем же уравнением. Однако, предложенная Широковым формула не дает удовлетворительных результатов для газов при высоких давлениях. Нами найдено, что изотермы вязкости двуокиси углерода при 20, 40, 60 и 100° С и давлениях 100—800 атм [3] с достаточной степенью точности могут быть описаны эмпирическим уравнением

$$\lg \frac{\eta_p}{\eta_{1\,\text{атм}}} = k\rho^{4/3}.$$

Для того чтобы проверить приложимость к газам, сжатым до плотностей, близких к плотностям сжиженных газов, тех же представлений, что и при рассмотрении вязкости жидкостей, необходимо остановиться на каком-либо одном из уравнений, выражающих зависимость вязкости жидкостей от температуры и давления. Нам казалось целесообразным воспользоваться формулой, предложенной Панченковым [13]; эта формула позволяет при известных допущениях получить как простую экспоненциальную зависимость вязкости от температуры, так и формулы Андраде [14] и Бачинского [15]. Кроме того, она дает возможность удовлетворительно рассчитывать изменение вязкости жидкостей с давлением *. Следует, однако, отметить, что, как это будет показано ниже, эта формула носит полуэмпирический характер.

Панченковым выведено следующее уравнение:

$$\eta = 3\sqrt{6R}\sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0}\frac{\rho^{4/3}}{M^{5/3}}}\sqrt{T}\,e^{\frac{\varepsilon}{RT}}\left(1 - e^{\frac{\varepsilon}{RT}}\right)^2; \tag{11}$$

здесь ω — собственный объем молекул в расчете на 1 граммолекулу; N_0 — число Авогадро; ε — «энергия связи молекул жидкости» — она «определяется той работой, которую надо затратить для того, чтобы молекулы жидкости перевести в бесконечность, т. е. равна скрытой теплоте испарения, деленной на половину координационного числа жидкости»:

$$\varepsilon = \frac{2\lambda_i^0}{\gamma}. \tag{12}$$

По Панченкову, „энергия связи“ при заданном внешнем давлении p

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0 + \frac{2}{\gamma}\int_{v_p}^{v_0} l\,dv, \tag{13}$$

где ε_0 — значение ε при нулевом внешнем давлении; l — „скрытая молярная теплота расширения жидкости“.

Интеграл в правой части уравнения (13) может быть вычислен из данных p—v—T:

* Укажем здесь, что температурная зависимость вязкости сжиженных газов, пожалуй, наиболее удовлетворительно выражается простой формулой, предложенной ван Иттербеком и ван Пэмелем [16]:

$$\frac{1}{\eta} = a - b\rho.$$

$$\int_{v_p}^{v_0} l dv = T \int_{v_p}^{v_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = -T \int_{v_p}^{v_0} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} dv, \qquad (14)$$

Формулы (11) и (13) были проверены Панченковым на обширном экспериментальном материале с вполне удовлетворительными результатами. Сомнение вызывает введение в эти формулы значений „координационного числа“ γ, которые представляются мало обоснованными. Поэтому нами был произведен расчет „координационного числа жидкого аргона при 84,2° К по данным о его вязкости [17]. В результате расчета по формуле (11) оказалось, что $\varepsilon = 634$ cal/mol. Теплота испарения аргона при 87,3° К составляет 1515 cal/mol; отсюда $\gamma \approx 5$. Между тем Эйзенштейн и Гингрич [18] установили рентгенографическим путем, что в жидком аргоне при 84,4° К и 0,8 атм имеется 10,2—10,9 „ближайших соседей“. Приведенный пример особенно убедителен, так как именно жидкий аргон должен полностью удовлетворять всем требованиям теории Панченкова. Следовательно, коэффициент γ приходится трактовать, как эмпирический. Это обстоятельство, однако, не умаляет значения формулы Панченкова, позволяющей не только вычислять с удовлетворительной точностью изменение вязкости жидкостей в значительном интервале температур и давлений, но и описывающей температурную зависимость вязкости жидких смесей [19].

К сожалению, недостаток опытного материала не позволяет пока сделать вывода об идентичности значений коэффициента γ в формулах (12) и (13).

Для того чтобы приложить формулы Панченкова к сжатым газам, нужно из изотерм вязкости газов вычислить значения ε при различных давлениях. Если изменения величины ε с давлением окажутся пропорциональными $T \int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$, то это будет свидетельствовать о приложимости найденной Панченковым зависимости вязкости от давления к сжатым газам.

Естественно было ожидать, что зависимость вязкости сжатых газов от давления будет подчиняться закономерностям, обнаруженным при исследовании жидкостей лишь при больших плотностях. Нижний предел области давлений, в которой могли бы оказаться применимыми указанные закономерности, во всяком случае должен лежать выше давлений, соответствующих перемене знака температурного коэффициента вязкости газов.

Нами были произведены соответствующие расчеты для этилена при 24° С [5] и двуокиси углерода при 50° и 100° С [3]. В случае этилена значение интеграла в формуле (13) рассчитывалось по данным Михельса и Гельдерманса [20], δ принималось равным $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ см [21], $\gamma = 6$. Для расчетов с двуокисью углерода были использованы $p - v - T$ данные [8], $\delta = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ см $\gamma = 10$.

Результаты расчетов приведены в табл. 2. В качестве исходных точек для расчета ε по формуле (11) были приняты: вязкость этилена при 200 атм и вязкости двуокиси углерода при 150 атм (50° С) и 400 атм (100° С). При более низких давлениях расчеты приводили к сильно заниженным значениям вязкости.

Из данных табл. 2 следует, что, начиная с определенных давлений, возрастающих с повышением температуры, вязкости сжатых газов при малых приведенных температурах могут быть с удовлетворительным приближением рассчитаны по формуле, выражающей зависимость вяз-

Таблица 2

Расчет вязкости газов (в пуазах) по формулам (11) и (13)

Давление, атм	C_2H_4, 24° C			CO_2, 50° C			CO_2, 100° C		
	$\eta_{выч} \cdot 10^4$	$\eta_{оп} \cdot 10^4$	откл. от опытн., в %	$\eta_{выч} \cdot 10^4$	$\eta_{оп} \cdot 10^4$	откл. от опытн., в %	$\eta_{выч} \cdot 10^4$	$\eta_{оп} \cdot 10^4$	откл. от опытн., в %
150	—	—	—	—	5,7	—	—	—	—
200	—	5,50	—	7,17	7,0	+2,4	—	—	—
300	6,79	6,81	—0,3	8,84	8,7	+2,0	—	—	—
400	7,75	7,82	—1,0	10,32	10,0	+3,2	—	6,8	—
500	8,72	8,62	+1,1	11,42	11,1	+3,0	8,00	7,9	+1,4
600	9,63	9,40	+2,4	12,25	12,1	+1,2	9,10	8,8	+3,0
700	10,43	10,16	+2,7	13,10	13,0	+0,8	9,96	9,6	+3,7
800	11,10	10,94	+1,5	13,70	13,7	0,0	10,72	10,4	+3,0
900	11,85	11,71	+1,3	—	—	—	—	—	—
1000	12,51	12,43	+0,7	—	—	—	—	—	—

кости жидкостей от давления. Как и следовало ожидать, расчет данных для вязкости азота [2] и окиси углерода [3] по этой формуле не привел к положительным результатам. Это и понятно, если учесть, что вязкость этих газов в условиях, при которых производились измерения, меняет знак своего температурного коэффициента лишь при 400—500 атм.

В противоположность сказанному выше о границах приложимости формулы Энскога, мы, следовательно, можем сказать, что область применимости формулы Панченкова к сжатым газам при понижении приведенной температуры расширяется в сторону более низких давлений.

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, мы приходим к заключению, что области приложимости „газовой и „жидкостной" формул близко подходят друг к другу и частично даже накладываются. Следовательно, если не выполняется формула (10), то нужно пользоваться формулами (11) и (13), и наоборот.

Формулированное выше положение может оказаться практически полезным при предвычислении вязкости газов при высоких давлениях.

В заключение снова остановимся на рассмотрении величины γ. Для газообразного этилена $\gamma = 6$. Расчет данных для вязкости жидкого этилена в интервале 128,2—168,7° K [22] по формуле (11) приводит к значению $\varepsilon = 1120$ кал/моль. Скрытая теплота испарения жидкого этилена при 169° K, рассчитанная по его упругости пара [23], составляет 3270 кал/моль. Отсюда $\gamma \approx 6$. Следовательно, в случае этилена коэффициент γ оказывается постоянным как для сжиженного, так и для сжатого газа.

Выводы

1. Установлена ограниченная приложимость к газам при высоких давлениях формулы Энскога, выражающей зависимость вязкости сжатого неидеального газа от давления.

2. Показано, что при небольших приведенных температурах вязкость газов при высоких давлениях может быть описана формулой Панченкова, выражающей зависимость вязкости жидкостей от давления.

Академия Наук СССР
Институт органической химии
Лаборатория сверхвысоких давлений

Поступило
14 I 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 48, 1912.
2. A. Michels, R. Gibson, Proc. Roy. Soc. (A) **134**, 288, 1931.
3. Справочная книжка азотчика ОНТИХЛ, 1944.
4. Comings, Egly, Ind. Eng. Chem. **32**, 714, 1940.
5. Гоникберг, Верещагин, Докл. АН СССР **55**, 813, 1947.
6. Enskog, K. Svenska Veten. Handl. **63**, Nr. 4, 1922.
7. O. Leipunsky, Acta physicochimica URSS 18, 172, 1943.
8. A. Michels, C. Michels, H. Wouters,, Proc. Roy. Soc. (A) **153**, 214, 1935.
9. A. Michels, H. Wouters, J. de Boer, Physica **3**, 597, 1936.
10. Левченко, Журн. физ. хим. **18**, 453, 1944.
11. A. Michels, M. Geldermans, S. R. de Groot, Physica **12**, 105, 1946.
12. Широков, ЖЭТФ, **3**, 237, 1933, Журн. физ. хим., **3**, 175, 1932.
13. Панченков, Журн. физ. хим. **20**, 811, 1946; Докл. АН СССР, **51**, 361, 1946.
14. da C. E. N. Andrade, Phil. Mag. **17**, 497, 698, 1934.
15. A. Batschinsky, Z. phys. Chem. **84**, 643, 1913.
16. A. v. Itterbeck, O. v. Paemel, Physica **8**, 133, 1941.
17. Rudenko, Schubnikow, Phys. Ztschr. Sowjetunion **6**, 470, 1934.
18. Eisenstein, Gingrich, Phys. Rev. **58**, 307, 1940; **62**, 261, 1942.
19. Панченков, Журн. физ. хим. **20**, 1011, 1946.
20. A. Michels, M. Geldermans, Physica **7**, 967, 1942.
21. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, III Erg.-B. S. 105.
22. Rudenko, Schubnikow, Phys. Ztschr. Sowjetunion 8, 179, 1935.
23. G. T. Britton, Trans. Farad. Soc. **25**, 522, 1929.

ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАНИЯ РТУТИ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин

В ряде работ, вышедших из нашей лаборатории [1, 2], была исследована связь между наличием двойного электрического слоя и смачиваемостью поверхности. В этих работах, преимущественно относящихся к случаю зависимости равновесного краевого угла газового пузырька от поляризации и состава раствора, было показано, что под пузырьком, сидящим на поверхности ртутного электрода, находится не чистая поверхность ртути, как полагал Меллер [3], а тонкий слой жидкости, состоящий из растворителя и растворенного вещества. В зависимости от состава раствора и условий поляризации слой под пузырьком может быть различной толщины.

Кабанов и Иванищенко [4] нашли, что при больших катодных поляризациях толщина слоя достигает значительной величины. Такие толстые слои по своим свойствам приближаются уже к объемной фазе. Слои под пузырьком образуются вследствие разрыва пленки жидкости между пузырьком и ртутью, которая становится неустойчивой в определенном интервале толщин. Возникающие при разрыве слои находятся в равновесии с объемной фазой раствора.

Термодинамическая теория условий равновесия слоев различной толщины была дана одним из нас [5]. Во второй части той же работы [6] была исследована кинетика прилипания пузырьков в зависимости от концентрации растворов и выведены основные уравнения, выражающие действие двойного электрического слоя на устойчивость пленок раствора. С точки зрения развитой в этих работах теории неполного смачивания представляло интерес изучить переход от неполного к полному смачиванию, который может произойти при замене воды другим растворителем, например спиртом, при различных величинах заряда поверхности. Экспериментальная часть данной работы была выполнена еще в 1939—1940 г. в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, но опубликование ее сильно задержалось в связи с условиями военного времени.

Методика эксперимента

Применявшаяся здесь методика измерений краевых углов и методы расчета в основном уже описаны в цитированной выше работе [1]. Измерения краевых углов производились в атмосфере азота, который отбирался из баллона и на пути к прибору подвергался тщательной очистке от кислорода. Диаметр пузырьков, с которыми производились измерения краевых углов, был 0,15—0,25 мм. Для установления равновесных значений краевых углов при таком диаметре пузырьков требовалось не более 15 мин. Удаление из раствора ионов ртути и кислорода производилось длительной поляризацией с одновременным пропусканием азота. Ошибка в измерении краевых углов, определяющих точность значения вычисляемой величины пограничного натяжения, не превышала $\pm 2°$ в каждом отдельном случае.

Для смесей этиловый спирт — вода, содержащих 75% и более спирта, измерение краевых углов производилось с пузырьком, посаженным под колпачок стеклянного держателя, так как иначе нельзя было добиться прилипания пузырька. Применявшийся в этом случае прибор был аналогичен уже описанному в работе А. Фрумкина и А. Городецкой [6]. С помощью вертикальной кремальеры, укрепленной на штативе, держатель вместе с пузырьком подводился к поверхности ртути и закреплялся в нужном положении. В этих случаях диаметр пузырька равнялся 0,3—0,4 мм, и для достижения равновесных состояний краевых углов требовалось 20—25 мин.

Электрокапиллярные измерения производились по обычному методу Гуи с помощью капиллярного электрометра. Для опытов применялся этиловый спирт, тщатель-

но очищенный от альдегидов ($d^{22}_4 = 0,7881$). Измерения производились в 0,3 *M* спиртовом растворе азотнокислого аммония; для опытов применялась очищенная соль марки «Кальбаум». Содержание спирта в растворах дано в объемных процентах.

Измерения начинали с водного раствора соли азотнокислого аммония, к которому добавлялся спиртовый раствор той же соли одинаковой молярности. Как правило, такие добавки спиртового раствора производились уже в присутствии пузырька, заранее посаженного на ртуть*. Все измерения потенциала производились против неполяризующегося электрода сравнения Hg | 0,3*M* NH_4NO_3, нас. NaCl, нас. Hg_2Cl_2 в растворе с той же концентрацией спирта при температуре 21—23° C.

Результаты измерений

Результаты измерений краевых углов приведены на рис. 1; по оси абсцисс отложены значения потенциалов против неполяризующегося электрода, а по оси ординат — значения краевых углов, выраженные в граду-

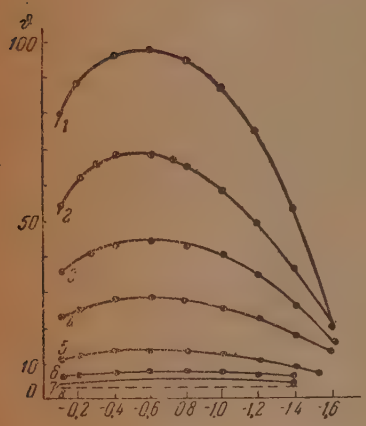


Рис. 1. Зависимость краевых углов от поляризации при различных концентрациях спирта в водно-спиртовых растворах:

1 — 0,0% C_2H_5OH; *2* — 25,0% C_2H_5OH; *3* — 40,0% C_2H_5OH; *4* — 50,0% C_2H_5OH; *5* — 75,0% C_2H_5OH; *6* — 90,0% C_2H_5OH; *7* — 92,5% C_2H_5OH; *8* — 95,0% C_2H_5OH;

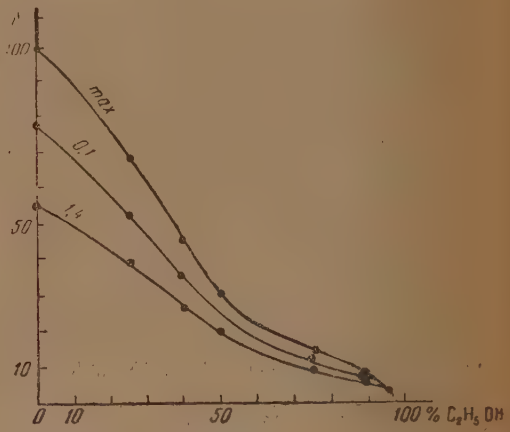


Рис. 2. Зависимость краевого угла в максимуме электрокапиллярной кривой и при поляризациях, равных 0,1 и 1,4 V от концентрации спирта

сах. Самая нижняя кривая на чертеже, обозначенная пунктиром, относится к смеси, содержащей 95% спирта; измеренные значения краевых углов при этой концентрации недостаточно точны вследствие их малой величины. Однако прилипание пузырька ко ртути в этом случае несомненно происходило.

С увеличением содержания этилового спирта в растворе значения краевых углов уменьшаются; эта зависимость показана на рис. 2 для поляризации 0,1 V, максимума электрокапиллярной кривой и 1,4 V. По оси абсцисс здесь отложено содержание этилового спирта в растворе.

На рис. 3 изображены измеренные электрокапиллярные кривые в смесях этиловый спирт—вода, содержащих 0,3 *N* NH_4NO_3.

Результаты измерений пограничного натяжения σ_{12} и потенциала в максимуме электрокапиллярной кривой на границе раствор/ртуть приведены в табл. 1.

* Величина краевого угла не меняется от того, сажался ли пузырек до прибавления спиртового раствора или после.

Таблица 1

	Содержание C_2H_5OH, в %							
	0	25	50	75	90	92,5	95	100
$(\sigma_{12})_{max}$	423,8	399,0	392,0	388,0	386,5	386,3	386,1	386,0
φ_{max}	—0,525	—0,35	—0,36	—0,36	—0,37	—0,38	—0,40	—0,43

Были измерены и поверхностные натяжения σ_{23} спиртоводных растворов различной концентрации, содержащих 0,3 *M* NH_4NO_3 по методу максимального давления в пузырьках в приборе П. А. Ребиндера.

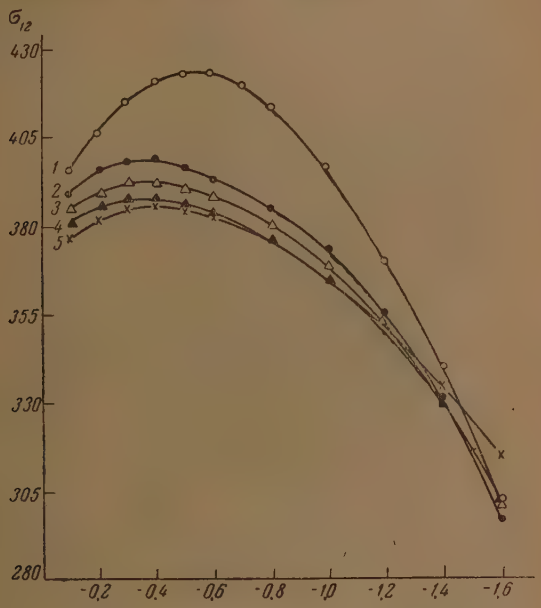


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в водно-спиртовых растворах

0,3 *N* N_4HO_3:
1 — 100% H_2O; *2* — 75% H_2O + 25% C_2H_5OH; *3* — 50% H_2O + 50% C_2H_5OH; *4* — 25% H_2O + 75% C_2H_5OH; *5* — 5% H_2O + +95% C_2H_5OH

Результаты этих измерений приведены в табл. 2

Таблица 2

	Содержание C_2H_5OH, в %												
	0	5	10	15	25	40	50	60	75	90	92,5	95	100
σ_{23}	73,0	59,8	50,6	45,0	37,0	31,5	29,1	27,3	25,3	23,8	23,3	22,8	22,53

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, с увеличением содержания этилового спирта в растворе краевой угол смачивания монотонно уменьшается во всем интервале поляризаций.

Наиболее резкий эффект понижения краевого угла наблюдается в средней части электрокапиллярной кривой; значительно меньшее понижение претерпевает нисходящая ветвь кривой, восходящая же ветвь занимает некоторое промежуточное положение. При концентрациях спирта, превышающих 95%, краевой угол становится столь малым, что наблюдение прилипания делается невозможным и практически наступает полное смачивание. Не исключена, однако, возможность того, что краевой угол сохраняет хотя и очень малое, но все же отличное от нуля значение и в чистом спирте, хотя опытных доказательств этого у нас не имеется. При увеличении содержания спирта в растворе резко изменяется характер зависимости краевого угла от поляризации. В то время как величина краевого угла в водных растворах и в растворах, содержащих лишь небольшое количество спирта, при изменении потенциала меняется в очень широких пределах, проходя через максимум в точке нулевого заряда, в растворах, содержащих 90% и более спирта, краевой угол почти не зависит от потенциала. Если обозначить через σ_{13} пограничное натяжение на поверхности раздела между ртутью и пузырьком газа, то, пренебрегая небольшим поправочным членом, связанным с искажением поверхности ртути пузырьком, мы можем написать [1]

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}.$$

Независимость величины ϑ от поляризации показывает, что пограничное натяжение σ_{13} изменяется при изменении заряда поверхности практически так же, как и натяжение σ_{12} на границе ртуть | раствор. Иначе говоря, слой раствора под пузырьком обладает в этом смысле уже свойствами объемной фазы и, в частности, концентрация ионов электролита в этом слое должна мало отличаться от концентрации их в исходном растворе. Если бы этого не было, емкости двойного слоя на границах между ртутью и раствором, с одной стороны, ртутью и пузырьком — с другой, были бы различны, что привело бы и к различной зависимости пограничных натяжений от потенциала. Такое приближение свойств пленки на границе ртуть | пузырек к свойствам раствора в объеме указывает на значительную толщину пленки. Существенно, однако, что при этом краевой угол все же не обращается в нуль, и, следовательно, пограничное натяжение пленки σ_{13} измеримо отличается от суммы натяжений ртуть | раствор и раствор | газ. Как следует из теории неполного смачивания, развитой одним из нас [5], существование отличного от нуля краевого угла тесно связано с неустойчивостью пленок в определенном интервале толщин. Согласно классическим представлениям Лангмюра о строении адсорбированных слоев, обычно предполагалось, что при распаде неустойчивых слоев промежуточной толщины образующийся более тонкий устойчивый слой мономолекулярен. В цитированной работе Фрумкина, Городецкой и др. было уже указано, что исследование зависимости краевых углов на границе ртуть | раствор от поляризации приводит к выводу, согласно которому верхняя граница толщин устойчивых пограничных слоев для случая водных растворов на поверхности ртути соответствует не мономолекулярному, а полимолекулярному слою значительной толщины, который находится в равновесии с объемной фазой и, следовательно, имеет упругость пара, равную упругости пара раствора. Этот вывод нашел себе в последнее время подтверждение в работах по адсорбции паров на поверхности твердых тел. Повидимому, во многих случаях при приближении к давлениям, соответствующим упру-

гости насыщенного пара, происходит образование полимолекулярного адсорбционного слоя, который, однако, не переходит непрерывно в жидкую объемную фазу, а дорастает только до определенной толщины [7]*. Более толстые слои должны при этих условиях соответствовать термодинамически неустойчивым состояниям. Из соображений, изложенных в работе Городецкой, Фрумкина и Титиевской [9], вытекает, что именно при малых краевых углах можно ожидать весьма значительной толщины равновесных слоев. Измерения зависимости краевых углов смачивания на границе между ртутью и водно-спиртовыми растворами от поляризации, согласно сказанному, полностью подтверждают эти выводы. В дальней-

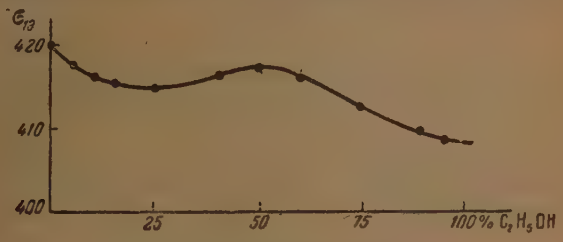


Рис. 4. Зависимость пограничного натяжения ртуть-пузырек в максимуме электрокапиллярной кривой от концентрации спирта

шем представило бы значительный интерес как количественное определение толщин равновесных слоев, так и выяснение особенностей природы молекулярных сил в жидкостях, приводящих к появлению области неустойчивости при значительных толщинах слоев.

Из измеренных значений σ_{12} и σ_{23} нами были вычислены по уравнению, приведенному в работе Фрумкина, Городецкой и др. [1], значения пограничного натяжения σ_{13} равновесного слоя раствора на границе ртуть | газ в зависимости от концентрации спирта для максимума электрокапиллярной кривой (рис. 4). При концентрациях спирта, превышающих 90%, величина σ_{13} лишь мало отличается от суммы $\sigma_{12}+\sigma_{23}$ (при 92,5%, на 0,1 дин/см), что соответствует приближению краевого угла к нулевому значению и постепенному переходу к практически полному смачиванию. В области средних концентраций спирта на кривой σ_{13}, *c* имеются максимум и минимум, физический смысл которых пока неясен, но наличие которых указывает во всяком случае на сложный характер изменения состава пленки под пузырьком газа с составом раствора. Представило бы значительный интерес вычисление адсорбированных количеств спирта на границе раствора и ртути, а также ртути и газа при различных зарядах поверхности. К сожалению, из-за отсутствия данных по активностям спирта при наличии электролита эти вычисления не могут быть выполнены с достаточной точностью на основании полученного опытного материала.

Кроме того, наши измерения были выполнены при постоянной концентрации, а не при постоянной активности электролита, как это было бы необходимо для проведения расчетов адсорбции. В дальнейшем мы надеемся восполнить эти пробелы.

---

* Согласно принятой в американской литературе терминологии, слои, натяжение которых равно сумме натяжений на границе с обеими прилегающим к слою фазами, носят название «дуплекс-фильмов». Гаркинс и его сотрудники [8] нашли, что адсорбированные на графите слои воды при давлениях, близких к упругости насыщенного пара, хотя и полимолекулярные, не обладают свойствами «дуплекс-фильмов»; в соответствии с этим при смачивании графита водой наблюдаются большие краевые углы. Эти наблюдения весьма интересны и полностью подтверждают развитую ранее в работах нашей лаборатории точку зрения. Непонятно, однако, утверждение американских авторов, что эти слои являются первым примером полимолекулярных слоев с такими особенностями.

Выводы

Методом измерения краевых углов была исследована зависимость смачивания ртути от состава водно-спиртовых растворов. С увеличением содержания этилового спирта в растворе краевой угол уменьшается, приближаясь к нулевому (или очень близкому к нулю) значению в чистом спирте. Одновременно уменьшается и зависимость величины его от поляризации, что указывает на утолщение слоя под пузырьком. При содержаниях спирта, превышающих 90%, наступает практически почти полная независимость значения краевого угла от поляризации, что указывает на приближение концентрации электролита в растворе под пузырьком к концентрации в объемной фазе.

Были также измерены электрокапиллярные кривые ртути в водно-спиртовых растворах различной концентрации и получена кривая зависимости пограничного натяжения ртуть-пузырек от концентрации спирта в растворе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
20.I.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов, Журн. физ. хим. 351, 1932.
2. А. Городецкая и Кабанов, Журн. физ. хим. **4**, 529, 1933.
3. Möller, Z. phys. Chem. **65**, 226, 1908.
4. Б. Кабанов и Н. Иванищенко, Изв. АН СССР, 755, 1936.
5. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **12**, 337, 1938.
6. А. Фрумкин и А. Городецкая, Журн. физ. хим. **12**, 511, 1938.
7. Ср., напр., H. Cassel, J. Ch. Phys. **13**, 249, 1945.
8. Harkins a. G. Jura в J. Alexander, Colloid Chemistry **6**, 65, 1946.
9. А. Городецкая, А. Фрумкин и А. Титиевская, Журн. физ. хим

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$

Н. М. Тарасова

Известно сравнительно немного работ, посвященных изучению электропроводности бинарных систем, состоящих из расплавленных солей [1—17].

Большинство изученных бинарных систем не обнаруживало наличия химических соединений на изотермах электропроводности даже тогда, когда они находили отражение на кривых плавкости. Это можно объяснить несовершенством методики или поверхностным исследованием систем некоторыми авторами (через 15—20%).

Тройные системы из расплавленных солей мало изучались. Первые попытки в этом направлении были сделаны Машовенцом (система AlF_3—NaF—Al_2O_3) [18], Баташовым (система KCl — $MgCl_2$—NaCl) [19] и Маркиным (стеклообразные борно-щелочные системы) [20]. Исследовано всего лишь несколько составов этих тройных систем и в узком интервале концентраций и температур. Поэтому поверхность электропроводности не изучена детально и на ней не отразился с достаточной полнотой характер взаимодействия между солями. Кроме того, в этих работах удельная электропроводность рассматривалась обособленно от плавкости. Неудивительно, что Баташов [19], изучивший удельную электропроводность системы KCl—$MgCl_2$—NaCl при 850°, не уловил на изотермах электропроводности образования двойной соли KCl·$MgCl_2$. Вследствие сильной диссоциации эта соль не могла не найти отражения на кривых электропроводности.

Данная работа посвящена подробному исследованию удельной электропроводности тройной системы $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$, плавкость которой уже изучена нами [21].

Две бинарные системы: $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl образуют по два химических соединения, плавящихся без разложения и с разложением, а третья бинарная система $CdCl_2$ — $PbCl_2$ дает эктектику. Поэтому интересно было проследить, как отразятся эти особенности системы на диаграмме ее электропроводности. Удельная электропроводность солей, составляющих систему, изучалась рядом исследователей [22—26].

Электропроводность системы $CdCl_2$—KCl изучена Sandonnini [5] для температур 800 и 900° С; ее изотермы отражают существование химического соединения $CdCl_2$·KCl, незначительно диссоциирующего в расплаве. Электропроводность бинарных систем $PbCl_2$—KCl и $CdCl_2$—$PbCl_2$, а также всех необходимых тройных разрезов изучена нами впервые и получены изотермы электропроводности для температур: 460, 480, 500, 520° С.

Для изучения электропроводности системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$ применялись соли отечественного производства, которые очищались так, как было указано в предыдущей работе [21].

Измерения удельной электропроводности производились на установке, описанной В. Д. Поляковым [27].

Для измерения электропроводности мы пользовались сосудом Бильца [23], изготовленным из стекла «пайрекс» и снабженным двумя электродами из платины. Калибровка сосуда производилась по расплавленному нитрату калия. Данные для электропроводности этой соли взяты у Егера и Капма [28]. Точность установки была проверена измерением удельной электропроводности нитрата натрия и хлористого кадмия. Полученные результаты для нитрата натрия немного превышали данные других

авторов, причем расхождения составляли примерно 1%. Данные по электропроводности хлористого кадмия оказались довольно близкими с данным Тубанда [26].

При измерении электропроводности пробирка с расплавом и электродом вставлялась в нихромовую печь диаметром 3 см. Измерения производились политермически и данные считались верными при условии совпадения трех последовательных измерений. Смеси для измерения электропроводности готовились отдельно для каждой политермы. Расстояние между экспериментальными точками обычно составляло от 3 до 5%, но вблизи замечательных точек приходилось его уменьшать до 2% и менее. Температура измерялась термопарой железо/константан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты измерения удельной электропроводности

Для установления общего характера диаграммы удельной электропроводности тройной системы $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$ были исследованы бинарные стороны и три наиболее характерных разреза 1, 5 и 6 (см. [21]), имеющие химические соединения.

Измерения удельной электропроводности производились политермически через каждые 5° в температурном интервале от 400 до 530° С.

Исследование политерм электропроводности показало, что они идут прямолинейно с небольшим закруглением вблизи точек плавления. На основании полученных политерм строились изотермы электропроводности для 440, 460, 480, 500 и 520°.

Нами исследовано 11 составов системы $CdCl_2$—KCl, отличающихся примерно на три молекулярных процента. Полученные изотермы электропроводности для 440, 460, 480 и 500° изображены на рис. 1.

Цифровые данные приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Удельная электропроводность системы $CdCl_2$—KCl

№ состава	Состав в мол. %		Уд. электропроводность в обратных омах			
	$CdCl_2$	KCl	440°	460°	480°	500°
1	82,2	17,8	—	1,018	1,090	1,160
2	79,8	20,2	1,048	1,130	1,240	1,380
3	76,5	23,5	0,964	1,060	1,155	1,255
4	71,0	29,0	0,854	0,925	0,980	1,082
5	66,6	33,4	0,826	0,888	0,926	0,968
6	63,3	36,7	0,892	0,955	1,016	1,077
7	60,3	39,7	0,884	0,953	1,018	1,092
8	57,2	42,8	0,857	0,930	1,008	1,074
9	53,9	46,1	0,827	0,896	0,950	1,032
10	50,9	49,1	0,748	0,824	0,889	0,980
11	47,9	52,1	0,780	0,834	0,885	0,966
Минимумы уд. электропроводности						
12	67,0	33,0	0,795	0,850	0,900	0,940

Как видно из рис. 1, изотермы удельной электропроводности образуют два максимума и острый минимум, соответствующий химическому соединению $CdCl_2 \cdot KCl$. В интервале температур, в котором велись измерения, минимум не изменял своего положения, что указывает на незначительную диссоциацию этого соединения. Один из наиболее резко выраженных максимумов отвечает составу эвтектики и не смещается с температурой. Второй максимум смещен в сторону химического соединения $CdCl_2 \cdot KCl$. Очевидно, это объясняется влиянием второго химического соединения

$CdCl_2 \cdot 4KCl$, плавящегося с разложением и находящего некоторое отражение на изотермах электропроводности в виде небольшого минимума, заметного при более низких температурах.

Бинарная система $PbCl_2$—KCl изучалась нами в сравнительно небольшом интервале концентрации (от 0 до 35 мол. %).

Измеренная нами электропроводность чистого хлористого свинца хорошо согласуется с данными Лоренца [24].

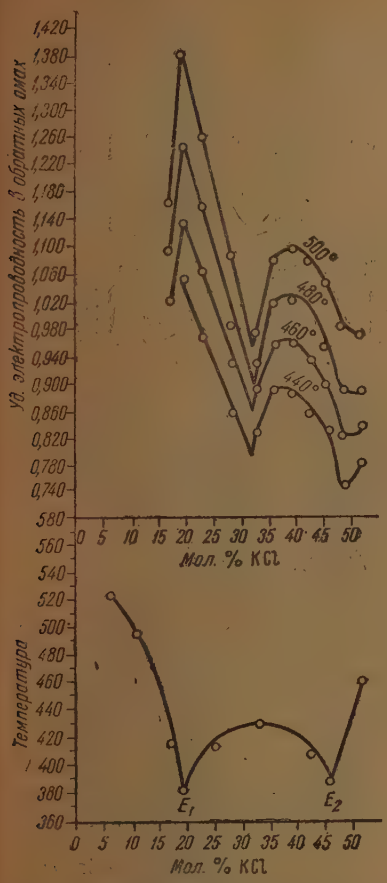


Рис. 1. Диаграмма плавкости и изотермы удельной электропроводности системы $CdCl_2$ — KCl (Braud, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage, Band, 32, 627, 1911)

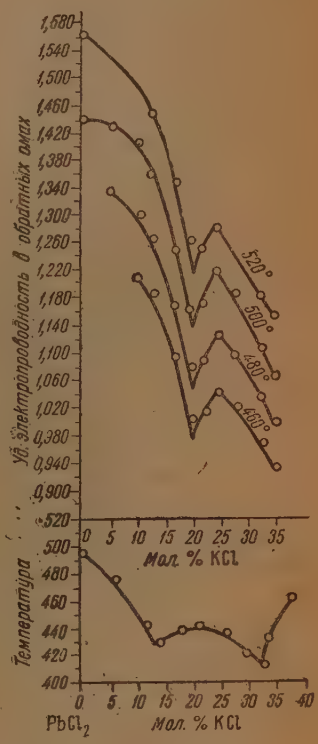


Рис. 2. Диаграмма плавкости [29] и изотермы уд. электропроводности системы $PbCl_2$ — KCl

Для системы $PbCl_2$—KCl изучено 11 составов, достаточно близко отстоящих друг от друга. Полученные изотермы электропроводности для 460, 480, 500 и 520° изображены на рис. 2. Цифровые данные приведены в табл. 2.

В этом случае на изотермах электропроводности также появляется довольно острый минимум, соответствующий составу соединения $2PbCl_2 \cdot KCl$. Положение минимума не изменяется с ростом температуры. Диаграммы электропроводности двух бинарных сторон обнаруживают большое сходство. Различие состоит в том, что на изотермах электропроводности системы $PbCl_2$—KCl отсутствует максимум, соответствующий эвтектике.

Таблица 2

Удельная электропроводность системы $PbCl_2$ — KCl

№ состава	Состав в мол. %		Уд. электропроводность в обратных омах			
	$PbCl_2$	KCl	460°	480°	500°	520°
1	100,0	0,0	—	—	1,440	1,554
2	94,7	5,3	—	1,335	1,430	—
3	89,4	10,6	1,207	1,297	1,405	—
4	87,0	13,0	1,184	2,264	1,361	1,445
5	82,9	17,1	1,090	1,167	1,248	1,348
6	80,0	20,0	1,002	1,075	1,160	1,260
7	77,8	22,2	1,010	1,0 5	1,170	1,250
8	75,4	24 6	1,040	1,120	1,214	1,270
9	71,8	28,2	1,017	1,093	1,183	—
10	67,5	32,5	0,960	1,030	1,100	1,180
1	65,0	35,0	0,925	0,995	1,064	1,154
Минимум уд. электропроводности						
12	79,5	20,5	0,970	1,044	1,130	1,210

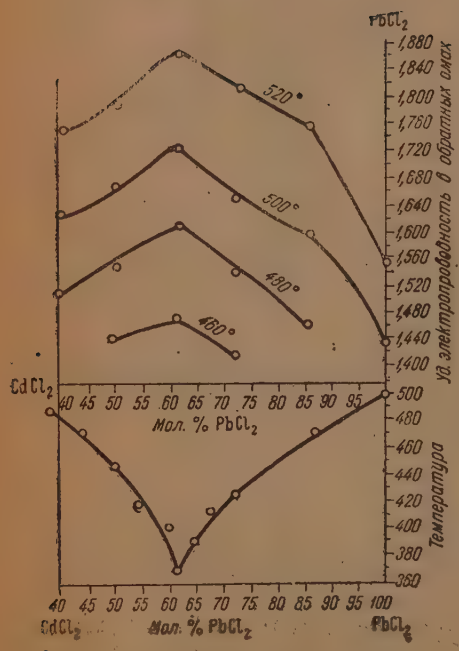


Рис. 3. Система $CdCl_2$ — $PbCl_2$: плавкость [21] и уд. электропроводность

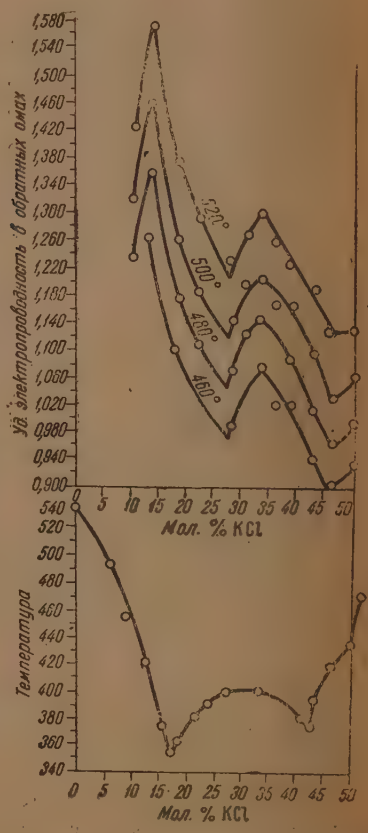


Рис. 4. Разрез 6 [21] $\left\{\begin{matrix}82{,}0\%\ CdCl_2\\18{,}0\%\ PbCl_2\end{matrix}\right\}$ → KCl: плавкость и уд. электропроводность

Бинарная система $CdCl_2$—$PbCl_2$, как показывают рис. 3 и табл. 3, по характеру изотерм электропроводности резко отличается от других бинарных сторон тройной системы. Ее изотермы электропроводности не подчиняются правилу аддитивности, но не дают никаких указаний на наличие химического соединения и образуют плавный максимум, примерно отвечающий составу эвтектики. Этот максимум и определяет большую величину проводимости данной системы по сравнению с предыдущими.

Таблица 3

Удельная электропроводность системы $CdCl_2$—$PbCl_2$

№ состава	Состав в мол. %		Уд. электропроводность в обратных омах			
	$CdCl_2$	$PbCl_2$	460°	480°	500°	520°
1	69,3	39,7	—	1,510	1,622	1,750
2	50,3	49,7	1,450	1,550	1,655	1,788
3	38,2	61,8	1,474	1,612	1,726	1,862
4	27,5	72,5	1,420	1,544	1,654	1,812
5	14,4	85,6	—	1,466	1,598	1,760
6	0,0	100,0	—	—	1,440	1,554

Кроме бинарных сторон, были исследованы три разреза. Результаты изучения их удельной электропроводности даются в табл. 4, 5, 6; соответствующие изотермы представлены на рис. 4,5 и 6.

Таблица 4

Удельная электропроводность разреза 6

$$A = \left.\begin{matrix} 82{,}0\% \ CdCl_2 \\ 18{,}0\% \ CdCl_2 \end{matrix}\right\} \rightarrow B = KCl$$

№ состава	Состав, в мол. %			Уд. электропроводность, в обратных омах			
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	460°	480°	500°	520°
1	74,0	9,8	16,2	—	1,230	1,318	1,420
2	71,3	13,0	15,7	1,260	1,356	1,454	1,565
3	67,7	18,0	14,3	1,100	1,176	1,260	1,370
4	63,9	22,1	14,0	1,036	1,108	1,186	1,290
5	53,8	28,2	13,0	0,990	1,070	1,145	1,230
6	57,0	30,4	12,6	1,050	1,126	1,196	1,270
7	54,6	33,3	12,1	1,070	1,146	1,215	1,302
8	52,5	36,0	11,5	1,024	1,096	1,177	1,260
9	50,2	38,8	11,0	1,020	1,090	1,164	1,230
10	46,8	43,0	10,2	0,945	1,016	1,100	1,192
11	44,3	46,2	9,5	0,904	0,968	1,035	1,136
12	41,5	49,8	8,7	0,936	1,000	1,066	1,134
Минимум уд. электропроводности							
13	59,5	27,5	13,0	0,975	1,050	1,120	1,200

В соответствии с кривыми плавкости, изотермы электропроводности разрезов в основном повторяют диаграммы бинарных сторон $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl. Так, диаграмма электропроводности разреза 6 почти в точности воспроизводит диаграмму бинарной стороны $CdCl_2$—KCl, а разрезы 1 и 5 больше напоминают систему $PbCl_2$—KCl. Положение минимумов на изотермах электропроводности разрезов почти соответствует

Таблица 5

Удельная электропроводность разреза 1

$$A = \left.\begin{matrix}60{,}3\% & CdCl_2\\ 39{,}7\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow B = KCl$$

№ состава	Состав, в мол. %			Уд. электропроводность, в обратных омах			
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	460°	480°	500°	520°
1	60,3	0,0	39,7	—	1,510	1,622	1,750
2	56,0	7,2	36,8	1,234	1,325	1,420	1,520
3	53.9	10,7	35,4	1,205	1,300	1,390	1,480
4	51,8	14,2	34,0	1,188	1,265	1,346	1,443
5	47,9	20,7	31,4	1,120	1,194	1,263	1,360
6	45,5	24,5	30,0	1,075	1,148	1,217	1,284
7	44,0	27,0	29,0	1,090	1,166	1,242	1,320
8	41,8	30,7	27,5	1,045	1,110	1,100	1,270
9	39,0	35,4	25,6	1,000	1,075	1,150	1,220
10	36,6	39,4	24,0	0,922	0,992	1,060	1,135

составам химических соединений, так как их смещение очень незначительно и в среднем не превышает 1—2 мол. %. В изученном интервале температур не наблюдается смещение минимумов с повышением температуры. Максимумы электропроводности нигде не соответствуют составам эвтектик и обнаруживают смещение под влиянием температуры, хотя оно и невелико.

В результате изучения бинарных сторон и разрезов удалось выявить общий характер диаграммы удельной электропроводности тройной системы $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$. Проекция наиболее типичной изотермы для 500° представлена на рис. 7.

На диаграмме резко очерчены следующие три линии, на которых пересекаются под острыми углами изокондукты: минимальная линия *MN* и хребтовые линии *OS* и *PQ**.

Таблица 6

Удельная электропроводность разреза 5

$$A = \left.\begin{matrix}36{,}0\% & CdCl_2\\ 64{,}0\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow B = KCl$$

№ состава	Состав, в мол. %			Уд. электропроводность, в обратных омах			
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	460°	480°	500°	520°
1	36,0	0,0	64,0	1,460	1,600	1,712	1,852
2	31,9	11,0	57,1	1,170	1,253	1,335	1,420
3	30,6	15,4	54,0	1,110	1,194	1,277	1,363
4	29,5	19,6	50,9	1,080	1,155	1,230	1,304
5	27,8	23,0	49,2	1,046	1,115	1,180	1,246
6	26,3	26,3	47,4	1,070	1,140	1,214	1,285
7	25,3	30,3	44,4	0,995	1,066	1,140	1,210
8	23,8	33,4	42,8	0,940	1,004	1,070	1,135
9	22,7	37,7	39,6	0,903	0,960	1,014	1,070

* Линия, соединяющая на пространственной диаграмме тройной системы точки с максимальной проводимостью, называется максимальной или хребтовой (М. А. Клочко) [32].

Они проявляются на всех четырех изученных изотермах. Минимальная линия MN получена нанесением на треугольник состава минимальных точек бинарных сторон и разрезов. Она не меняет своего положения под

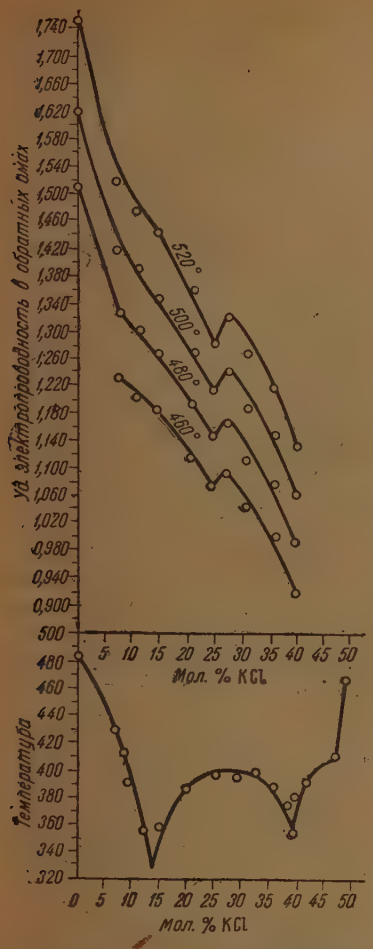


Рис. 5. Разрез 1 [21] $\left\{\begin{matrix}60{,}3\%\ CdCl_2\\39{,}7\%\ PbCl_2\end{matrix}\right\}$ → KCl: плавкость и уд. электропроводность

Рис. 6. Разрез 5 [21] $\left\{\begin{matrix}36{,}0\%\ CdCl_2\\64{,}0\%\ PbCl_2\end{matrix}\right\}$ → KCl: плавкость и уд. электропроводность

влиянием температуры, что следует из симметричного расположения ее проекции, изображенной на рис. 8.

Крайние точки минимальной линии, лежащие на бинарных сторонах $CdCl_2$ — KCl и $PbCl_2$—KCl, в точности соответствуют составам химических соединений $CdCl_2 \cdot KCl$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$. Остальные точки, расположенные внутри треугольника, незначительно смещены на 1—2 мол. % в сторону уменьшения концентрации хлористого калия. На пространственной диаграмме электропроводности минимальная линия MN соответствует синклинальной складке. Ее проекции на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$ имеют вид кривых с максимумом, не смещающимся с изменением темпе-

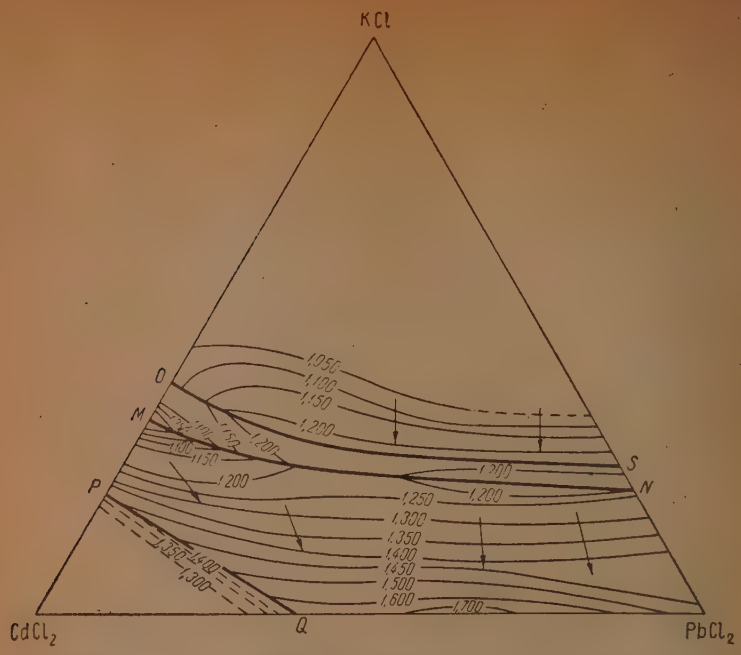


Рис. 7. Изотерма уд. электропроводности системы $CdCl_2$—$PbCl_2$—KCl для 500°C

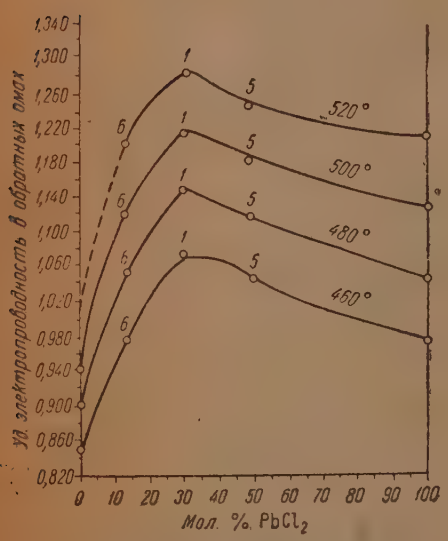


Рис. 8. Проекции минимальной линии *MN* на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$

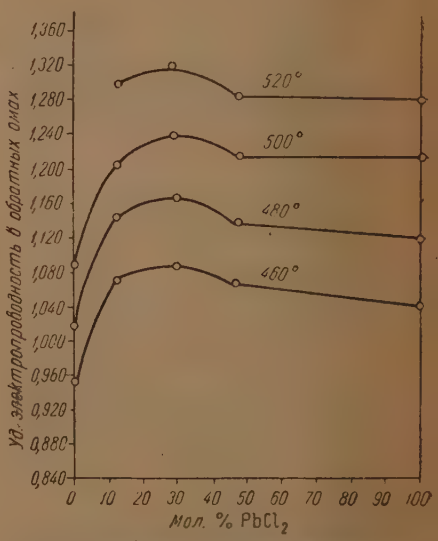


Рис. 9. Проекции хребтовой линии *OS* на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$

ратуры. Хребтовая линия *OS* проходит через всю диаграмму, но она сильно смещена и нигде не соответствует эвтектоидной линии на диаграмме плавкости, отражение которой она и представляет. Это смещение достигает 8—10 мол. % и направлено в сторону уменьшения концентрации хлористого калия. Проекция этой линии на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$ изображена на рис. 9.

Она обнаруживает большое сходство с соответствующей проекцией минимальной линии MN и дает максимум примерно при той же концентрации хлорида свинца, но только его состав незначительно смещается с повышением температуры. Хребтовая линия PQ имеет ряд следующих особенностей, отличающих ее от хребтовой линии OS: 1) она проявляет неравномерное смещение и проходит только в поле кристаллизации хлористого кадмия; 2) проекция этой линии на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$, показанная на рис. 10, имеет характер восходящей кривой (пунктиром изображен предполагаемый ход проекции).

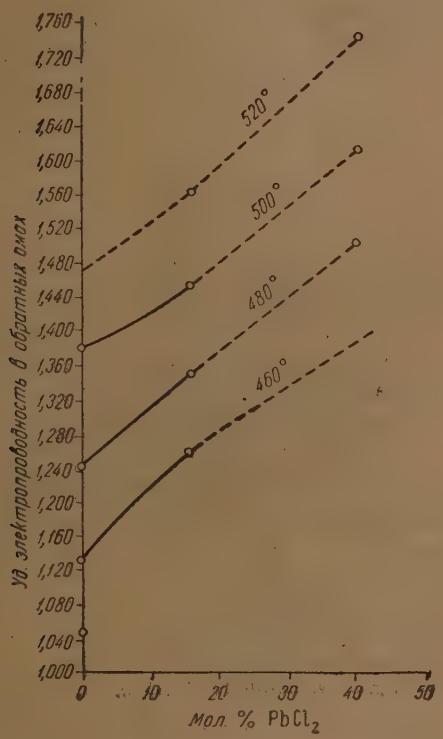


Рис. 10. Проекции хребтовой линии PQ на сторону $CdCl_2$ — $PbCl_2$

Обе хребтовые линии соответствуют в пространстве антиклинальным складкам. Как показывают изокондукты, антиклинальная складка, соответствующая хребтовой линии PQ, очень резко выражена и, наоборот, линия OS образует антиклинальную складку, имеющую более мягкие очертания. Изокондукты отражают общую тенденцию в системе к повышению электропроводности по направлению к бинарной стороне $CdCl_2$—$PbCl_2$. Это направление на диаграмме электропроводности (рис. 7) показано стрелками.

Наибольшей электропроводностью из всех составов системы обладают составы, лежащие на этой бинарной стороне. Очевидно снижение электропроводности вызвано влиянием образующихся в системе химических соединений.

Сравнение диаграмм плавкости и удельной электропроводности системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl$

Сопоставление данных по плавкости [21] (рис. 11) и удельной электропроводности системы $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$ (рис. 7) показывает, что удельная электропроводность дает возможность судить о наличии или отсутствии химических соединений в системе, их составе и устойчивости. Минимальная линия изотермы электропроводности соответствует на диаграмме плавкости линии, соединяющей максимумы обнаруженных химических соединений. Она имеет вид диаграммы с простой эвтектикой и, следовательно, должна быть «идеальной» системой по характеру электропроводности [21]. Действительно, проекция минимальной линии на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$, изображенная на рис. 8, имеет максимум и, следовательно, является изотермой электропроводности системы: $CdCl_2$ KCl—$2PbCl_2$ KCl, дающей диаграмму с эвтектикой. Все это несомненно указывает на

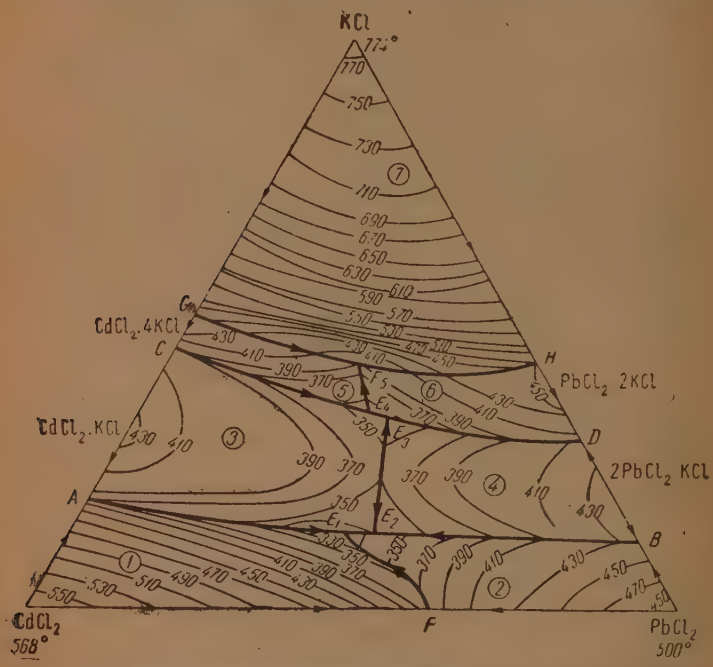


Рис. 11. Диаграмма плавкости системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$ [21].

то, что химические соединения $CdCl_2 \cdot KCl$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$ в исследованном интервале температур являются рациональными и обладают незначительной диссоциацией в жидком состоянии. Из этих двух соединений первое проявляет большую рациональность, чем второе, по тем соображениям, что система $CdCl_2$—KCl дает более резко выраженный максимум на диаграмме плавкости и более острый минимум на диаграмме электропроводности, чем система $PbCl_2$—KCl.

На основании этого можно заключить о несколько большей диссоциации соединения $2PbCl_2 \cdot KCl$, но все же нельзя согласиться с Трейсом [29], утверждающим, что это соединение в расплавленном состоянии сильно диссоциировано. При сильной диссоциации оно вряд ли нашло бы рациональное отражение на изотермах электропроводности системы $PbCl_2$—KCl.

Минимумы на изотермах электропроводности разрезов обнаруживают незначительное смещение (в пределах 2 мол. %) от состава химических соединений $CdCl_2 \cdot KCl$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$. Отсюда следует, что эти химические

соединения более прочны в бинарных системах, а введение третьего компонента усиливает их диссоциацию. Очевидно он вступает в обратимую химическую реакцию с каждым из этих соединений и тем самым увеличивает степень диссоциации. Это взаимодействие можно выразить следующим уравнением, изображенным графически в предыдущей работе [21] в виде взаимной системы

$$CdCl_2 \cdot KCl + 2PbCl_2 \rightleftarrows 2PbCl_2 \cdot KCl + CdCl_2.$$

Совместное рассмотрение диаграмм плавкости и электропроводности бинарных систем $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl позволяет считать их рациональными в исследованном нами небольшом интервале температур.

Экспериментальные трудности не позволили изучить эти системы при более высоких температурах. Поэтому воспользуемся данными Сандонини [5], изучившего электропроводность более рациональной из этих систем—$CdCl_2$—KCl при температурах 800 и 900°С.

Минимумы электропроводности на этих изотермах сильно смещены от рационального состава соединения $CdCl_2 \cdot KCl$, и это смещение проявляется в большей степени на изотерме для 900°. Следовательно, система $CdCl_2$—KCl ведет себя, как иррациональная при высоких температурах. Поэтому есть все основания предполагать, что система $PbCl_2$—KCl при этих условиях проявит еще большую иррациональность. Очевидно и в тройной системе $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$ при достаточном повышении температуры будет иметь место значительное смещение минимальной линии MN от составов химических соединений.

Все указанное приводит к выводу, что бинарные системы $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl, а также тройная система, в которую они входят как бинарные стороны, являются системами переходными от рациональных к иррациональным.

Бинарная система $CdCl_2$—$PbCl_2$ не проявляет никакого химизма и, несомненно, относится к «идеальным» системам. Максимумы ее изотерм электропроводности не сингулярны. Они объясняются исключительно влиянием вязкости. При высоких температурах, когда сравняются значения вязкости эвтектических смесей и других составов системы, эти максимумы исчезнут, а изотермы электропроводности превратятся в аддитивные прямые.

Бинарные системы $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl, а также исследованные разрезы имеют очень сходные диаграммы плавкости. Поэтому не случайно, что их диаграммы электропроводности обнаруживают тоже большое сходство. Это лишний раз подтверждает чувствительность метода удельной электропроводности.

Кроме конгруэнтно плавящихся соединений, на изотермах изученных систем нашли отражение и эвтектические точки, эвтектоидные линии и отчасти инконгруэнтно плавящиеся соединения $CdCl_2 \cdot 4KCl$ и $PbCl_2 \cdot 2KCl$. Химическое соединение $CdCl_2 \cdot 4KCl$ достаточно отразилось на диаграммах электропроводности бинарной системы $CdCl_2$—KCl и близкого к ней разреза 6 в виде некоторого иррационального минимума, заметного при низких температурах и быстро исчезающего с повышением температуры.

Что касается химического соединения $PbCl_2 \cdot 2KCl$, то его влияние выразилось в резком понижении электропроводности с увеличением концентрации хлористого калия. Без этого предположения такое понижение совершенно непонятно, особенно если учесть, что величины электропроводности хлоридов кадмия, калия и свинца примерно одного порядка. Разумеется, отражение этих соединений возможно только при температурах, близких к точкам плавления.

Эвтектики отражаются на изотермах электропроводности бинарных сторон и разрезов в виде сильно смещенных максимумов.

Эвтектоидным линиям диаграммы плавкости отвечают хребтовые линии диаграммы удельной электропроводности. Это вполне понятно, так как кривые электропроводности и плавкости антибатны друг другу.

Эвтектоидная линия *CD* изученной нами диаграммы плавкости (рис. 11) отражается на изотерме электропроводности в виде хребтовой линии *OS*. Проекции этих линий на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$ также антибатны друг другу, как и сами линии. Так, проекция эвтектоидной линии *CD* имеет вид простой эвтектики [21], а проекция отвечающей ей хребтовой линии *OS* имеет вид кривой с максимумом (рис. 9), напоминающую изотерму электропроводности идеальной системы.

Хребтовая линия *PQ*, очевидно, соответствует линии AE_1F на рис. 11.

Что касается эвтектоидной линии E_2—E_3 (рис. 11), то она тоже нашла отражение на изотерме электропроводности в виде максимума на проекции минимальной линии *MN* (рис. 8).

Эвтектоидная линия E_4—E_5, проекция которой представляет собой восходящую кривую [21], выражается на изотерме электропроводности равномерным понижением электропроводности, но соответствующая проекция здесь не приводится. Наконец, линия *GH* (рис. 11), соединяющая составы инконгруэнтно плавящихся соединений, также находит отражение на диаграмме электропроводности в виде общего понижения электропроводности в этом направлении.

В заключение необходимо отметить, что максимумы на изотермах бинарных сторон и хребтовые линии в тройной системе вызваны влиянием вязкости. Следовательно, при высоких температурах они должны исчезнуть и изотермы электропроводности изученных бинарных сторон и разрезов будут напоминать изотермы системы $CdCl_2$—KCl, полученные Сандонини [5]. На изотермах электропроводности тройной системы не будет хребтовых линий, но сохранятся минимальные линии, сильно смещенные от рационального состава химических соединений.

Разумеется, при высоких температурах инконгруэнтно плавящиеся соединения также не проявят себя на диаграммах электропроводности, ввиду своего полного разложения.

При таких условиях изученную нами систему, состоящую из трех проводящих компонентов и имеющую по одному устойчивому соединению на двух бинарных сторонах, можно отнести к типу 17 классификации тройных систем, выведенной Клочко [32] без учета влияния вязкости.

Привлечение других свойств к анализу химического взаимодействия в изученных нами системах не дает возможности сделать каких-либо интересных выводов. Так, например, изотермы плотности, молекулярного объема и поверхностного натяжения систем $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl, изученные Лоренцом [31], идут почти прямолинейно и не дают каких-либо указаний на наличие соединений. Между тем рациональный характер этих систем при низких температурах не может не проявиться на изотермах этих свойств.

Отсутствие проявления этих особенностей можно объяснить недостаточно подробным изучением. Действительно, если учесть, что Лоренц [31] для изотермы плотности системы $CdCl_2$—KCl изучал всего пять составов, а для соответствующей изотермы системы $PbCl_2$—KCl [30] только три, то становится понятным отсутствие точек, указывающих на химизм на изотермах этих свойств. К сожалению, для исследованных нами систем не изучена вязкость. Сопоставление этого очень выразительного свойства с плавкостью и электропроводностью несомненно привело бы к интересным выводам.

В частности, изучение вязкости помогло бы глубже разобраться в характере отражения эвтектоидных линий диаграммы плавкости на диаграммах электропроводности.

В заключение выражаю благодарность проф. А. П. Палкину и В. Д. Полякову за руководство и помощь при проведении этой работы.

Выводы

1. Изучена политермически удельная электропроводность системы $CdCl_2$—KCl и получены изотермы для температур 440, 460, 480 и 500° С. Минимумы этих изотерм в точности соответствуют составу химического соединения $CdCl_2 \cdot KCl$.

2. Изучена удельная электропроводность системы $PbCl_2$—KCl для температур 460, 480, 500 и 520° С и обнаружены минимумы на изотермах, отвечающие составу химического соединения $2PbCl_2 \cdot KCl$ и не смещающиеся с повышением температуры.

3. Исследована удельная электропроводность системы $CdCl_2$—$PbCl_2$ при температурах 460, 480, 500 и 520° С. Обнаружено отклонение изотерм электропроводности от правила аддитивности с образованием максимума, отвечающего составу эвтектики.

4. Изучено три разреза тройной системы при тех же температурах и установлено сходство их изотерм электропроводности с соответствующими изотермами бинарных систем $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl.

5. Изучена удельная электропроводность тройной системы $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$ в температурном интервале от 460 до 520°.

6. Построена наиболее типичная изотерма электропроводности этой системы для 500°. На ней обнаружены: минимальная линия, примерно отвечающая составам химических соединений $CdCl_2 \cdot KCl$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$, и две хребтовые линии, которые сильно отклоняются от состава соответствующих эвтектоидных линий диаграммы плавкости.

7. В интервале температур, в котором производились измерения, минимальная линия не меняет своего положения с повышением температуры, а хребтовые линии немного сдвигаются.

8. Точки наивысшей электропроводности лежат на бинарной стороне $CdCl_2$—$PbCl_2$ и вообще электропроводность в данной тройной системе повышается по направлению к этой стороне.

9. Бинарные системы со сходными диаграммами плавкости сохраняют это сходство и на диаграммах удельной электропроводности.

Химические соединения, существующие в расплаве, выше своей температуры плавления, отражаются на диаграммах электропроводности бинарных систем в виде рациональных или иррациональных минимумов, а на диаграммах тройных систем — в виде минимальных линий, смещающихся или не смещающихся с повышением температуры, в зависимости от прочности соединений.

10. Эвтектики находят отражение на диаграммах электропроводности в форме иррациональных максимумов, обусловленных меньшей величиной вязкости эвтектической смеси. Соответственно этому, эвтектоидные линии диаграмм плавкости проявляются на диаграммах электропроводности тройных систем в виде иррациональных хребтовых линий.

11. Химические соединения, плавящиеся с разложением, могут найти отражение на изотермах электропроводности в форме иррациональных минимумов, быстро исчезающих при небольшом повышении температуры.

12. Установлено, что тройная система $CdCl_2$—KCl—$PbCl_2$, так же как и ее бинарные стороны $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl, является промежуточной между рациональными и иррациональными системами.

По электропроводности эту тройную систему можно отнести к типу 17 классификации тройных систем, выведенной Клочко [32] без учета влияния вязкости.

Воронежский государственный университет
Кафедра неорганической химии
Воронеж

Поступила
26. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Нацелишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР, Сер. хим., вып. 1, 1943.
2. Poincare, Ann. chim. et phys. **21**, 289, 1890.
3. А. Богородский, Материалы по электрохимии неорганических соединений в огненно-жидком состоянии, Казань, 1905.
4. C. Sandonnini. Gazz. chim. Ital. **50**, 1, 289, 1920.
5. C. Sandonnini. Atti della Reale Accademia dei Lincei **24**, 1, 842, 1915.
6. E. Rischkewitsch, Z. Elektroch. **39**, 531, 1933.
7. Карпачев, Стромберг и Подчайлова, Журн. общ. хим. **5**, 1517, 1935.
8. А. И. Крягова, Журн. общ. хим. **9**, 22, 2061, 1939.
9. С. И. Скляренко и Н. Э. Краузе, Журн. физ. хим. **13**, 1315, 1939.
10. Карпачев, Стромберг и Полторацкая, Журн. общ. хим. **5**, 2, 189, 1935.
11. И. Боховкин, Диссертация, Воронежский гос. университет, 1937.
12. В. Избеков и В. Плотников, ЖРХО **43**, 18, 1911.
13. В. Избеков и А. Нижник, Журн. общ. хим. **7**, 1268, 1937.
14. Я. Ф. Меженный, Записки Институту химії УАН **4**, вып. 4, 425, 1938.
15. В. Д. Поляков, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 4—5, 1941.
16. Е. Я. Горенбейн, Журн. общ. хим., вып. 9—10, 1945.
17. Куртц. Изв. АН СССР, ОХН, вып. 4—5, 593, 1941.
18. В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, **1**, 103, 1938.
19. К. П. Баташов, Металлург, № 7, 100, 1935.
20. Б. И. Маркин, Журн. общ. хим., вып. 4, 1941.
21. Н. М. Тарасова, Плавкость тройной системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$, Журн. физ. хим. **20**, 1947.
22. K. Arndt, Z. Elektroch. **12**, 337, 1906.
23. W. Biltz u. W. Klemm. Z. phys. Chemie **110**, 318, 1924.
24. R. Lorenz u. H. Kalmus. Z. phys. Chemie **59**, 17, 1907.
25. Aten, Z. phys. Chemie **66**, 641, 1909.
26. C. Turandt u. E. Lorenz. Z. phys. Chem. **87**, 543, 1914.
27. В. Д. Поляков и А. В. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим. **5**, 1119, 1938.
28. E. Jaeger u. B. Karma, Z. anorg. Chem. **113**, 27, 1920.
29. K. Treis, Neues Jahrbuch für Mineralogie **52**, 766, 1914.
30. R. Lorenz, H. Trev u. A. Jabs, Z. phys. Chemie **61**, 468, 1908.
31. Антипин, Алабышев и др., Электрохимия расплавленных солей, М.—Л., 1937.
32. М. А. Клочко, Статья в книге акад. Н. С. Курнакова «Введение в физико-химический анализ», стр. 405.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

II. ПОТЕНЦИАЛЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ЭТИЛБРОМИДЕ

Я. Ф. Меженный

В одной из предыдущих работ [1] были измерены электродные потенциалы натрия и калия в нитробензольных растворах $Na[AlBr_3Cl]$ и $K[AlBr_3Cl]$.

В этой статье излагаются результаты измерения электродных потенциалов тех же металлов в этилбромидных растворах тех же солей.

Определение электродных потенциалов натрия в этом растворителе оказалось возможным благодаря тому, что, как показали мои измерения [2], подтвержденные также другими авторами [4], потенциал разложения системы $NaCl—AlBr_3—C_2H_5Br$ оказался близким к рассчитанному по теплоте образования NaBr.

Методика измерений была та же, что и в предшествовавшей работе [1]. Приготовление растворителя и растворов, а также их хранение описаны в другой статье [2].

Результаты измерения

Ниже приводятся результаты измерений электродных потенциалов натрия и калия. Электродом сравнения служил каломельный, насыщен-

Таблица 1

№	Элемент	Время в мин.	Э. д. с. (вольты) элемента	Э. д. с. (вольты) электрода
1	$\overset{+}{Hg} \mid Hg_2Cl_2, KCl$ насыщ. $\mid AgBr$ тв. $\mid \frac{NaCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} \mid \overset{-}{Na}$; $\frac{0,8+1}{55,51}$ (мол); $\frac{NaCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0,189 \frac{гм}{л}$	1	2,700	
		5	2,695	— 2,703
		7	2,710	0,242
		10	2,708	
		15	2,703	— 2,461
		ср.	2,703	
2	$\overset{+}{Hg} \mid Hg_2Cl_2, KCl$ насыщ. $\mid AgBr$ тв. $\mid \frac{NaCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} \mid \overset{-}{Na}$; $\frac{0,8+1}{55,51}$ (мол); $\frac{NaCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} = 0,189 \frac{гм}{л}$	0	2,773	
		5	2,756	
		10	2,760	— 2,525
		15	2,767	
		20	2,762	
		ср.	2,767	

ный электрод. При определении э. д. с. каломельно-натриевого или каломельно-калиевого элементов мы пользовались потенциалометром Рапса.

Температура элементов во время измерений держалась постоянной при помощи воздушного термостата.

Натрий

Результаты измерений для каломельно-натриевого элемента приведены в табл. 1.

Пересчитав данные табл. 1 на нормальные электродные потенциалы, получим:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{электрод № 1} & e_0 = -2{,}4185 \\ \text{электрод № 2} & e_0 = -2{,}4818 \end{array}\right\} \quad e_{0\,ср} = -2{,}4501$$

Нормальный электродный потенциал, рассчитанный на основании данных эксперимента, значительно положительнее такового в воде.

Следует отметить, что при погружении свежесрезанного металлического натрия в чистый этилбромид газирование на металлической поверхности мало заметно.

Следовательно, реакция

$$2C_2H_5Br + 2Na = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_3 + 2NaBr$$

протекает не очень интенсивно.

В растворе же $AlBr_3 + NaCl + C_2H_5Br$ газирование более заметно. Его интенсивность примерно такова же, как и выделение водорода на амальгамной поверхности натриевого электрода, использованного Льюисом [3] для определения нормальных электродных потенциалов натрия в воде.

Калий

При построении калиевого электрода были получены следующие результаты (табл. 2).

Таблица 2

Температура 25°C

№	Элемент	Время, в мин.	Э. д. с. (вольты) элемента	Э. д. с. (вольты) электрода
1	$\overset{+}{Hg} \mid Hg_2Cl_2, KCl\ насыщ. \mid KCl + AlBr_3 \mid \overline{K}$; $\frac{KCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} = \frac{0{,}0463 + 0{,}188}{1}\ \frac{гм}{л}$	1	2,839	— 2,596
		5	2,837	
		8	2,835	
		10	2,838	
		12	2,839	
		ср.	2,838	
2	$\overset{+}{Hg} \mid Hg_2Cl_2, KCl\ насыщ. \mid AgBr\ тв. \mid \frac{KCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} \mid \overline{K}$; $\frac{KCl + AlBr_3}{C_2H_5Br} = \frac{0{,}0463 + 0{,}188}{1}\ \frac{гм}{л}$	0	2,837	— 2,593
		5	2,840	
		10	2,836	
		12	2,835	
		15	2,830	
		ср.	2,835	

Таблица 3

Растворитель	Диэлектрич. постоянная	Нормальный потенциал по отношению к нормальн. водородн.		Автор
		Na	K	
Вода	81	— 2,7121	— 2,9224	Льюис (3)
Нитробензол	36,4	— 2,54	— 2,804	Меженный (1)
Аммиак	22	— 2,59	— 2,73	Плесков и Моносзон (5)
Этилбромид	9,45	— 2,4501	— 2,51	Меженный

Полученные значения для калиевых электродных потенциалов оказались равными

$$e_1 = -2{,}596; \quad e_2 = -2{,}593; \quad e_{ср} = -2{,}595\text{V} \pm 3\text{mV}.$$

Расчет нормального электродного потенциала дает значение $e_0' = -2{,}516$ V.

Сравним полученные здесь величины нормальных электродных потенциалов натрия и калия в бромистом этиле со значениями их в других растворителях (табл. 3).

Выводы

Измерены электродные потенциалы натрия и калия в бромистом этиле. Их значения оказались положительнее значений в аммиаке, нитробензоле и воде.

Кафедра химии Киевского с.-х. института
Киев

Поступила
9. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Меженный, Журн. физ. хим. **20**, 493, 1946.
2. Я. Меженный, Зап. Інституту хемії АН УССР **4**, 427, 1938.
3. G. Dewis a. Ch. Kraus, Proc. Am. Chem. Soc. **32**, 1459, 1910.
4. С. Якубсон, В. Думаревская, Зап. Інституту хемії АН УССР **5**, 225, 1938.
5. Плесков и Моносзон, Журн. физ. хим. **11**, 10, 1936.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БРОМИДОВ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ БРОМИСТОМ НАТРИИ И БРОМИСТОМ КАЛИИ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский. Е. М. Скобец, В. Д. Рябоконь

Определение потенциалов разложения — один из наиболее важных методов электрохимического исследования расплавленных солей. Этим методом можно пользоваться для установления электрохимического ряда напряжений металлов в расплавленных солях.

Этим методом проведены исследования В. А. Избекова [1, 2], Ю. К. Делимарского [3], Е. М. Скобца [4], Н. Г. Човныка [5] и др. Установленные на основании этих исследований электрохимические ряды напряжений приведены в табл. 1. Для сравнения приведены ряды напряжений металлов в некоторых неводных растворах, а также электрохимический ряд напряжений металлов в воде. Некоторые из приведенных в табл. 1 рядов напряжений установлены на основании определения электродвижущих сил соответствующих гальванических цепей.

В результате этих исследований выяснилось, что ряды напряжений металлов в расплавленных системах отличны от ряда напряжений в водном растворе.

Выяснение причин, обусловливающих такое различное поведение металлов, составляет одну из наиболее интересных и важных задач электрохимии расплавленных солей. Однако имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы сделать однозначные выводы.

Таблица 1

Растворитель	Температура °C	Ряд напряжений	Авторы
Вода	25	Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg	—
Пиридин	25	Zn, Cd, Mn, Al, Pb, Sn, Cu, Co, Ni, Sb, Bi, Hg, Al, Fe	Каленберг [6]
Ацетон	25	Zn, Cd, Co, Bi, Hg, Cu	Скобец [4]
Аммиак	—50	Zn, Cd, H, Pb, Cu, Ag, Hg	Плесков и Моносзон [7]
Гидразин		Zn, Cd, H, Cu, Pb, Ag	Плесков [8]
Расплавленные соли:			
$AlBr_3$	100	Al, Zn, Cd, Ag, Hg, Sb, Bi	Избеков [1]
$ZnBr_2$	400	Al, Zn, Cd, Pb, Fe, Cu, Ag, Ni, Hg, Bi	Избеков [2]
$CdBr_2$	550	Cd, Pb, Cu, Ag, Sn, Co, Ni, Bi	Избеков, Захарченко [9]
$CdCl_2$	540	Cd, Mn, Sn, Hg, Cu, Co, Ni	Скобец и Абарбарчук [10]
$SnCl_2$	300	Sn, Cu, Co, Ni, Ag, Bi	Избеков и Скобец [11]
$AlBr_3$ — KBr	105	Tl, Al, Zn, Cd, Sn, Ag, Cu, Fe, Hg, Co, Ni, Sb, Bi	Делимарский и Избеков [3]
$AlBr_3$ — NaBr	260	Al, Mn, Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Ag, Fe, Hg, Co, Sb, Bi	Делимарский [12]
$AlCl_3$ — KCl	250	Al, Cd, Ag, Sb, Sn, Bi, Hg	Избеков и Човнык [5]
Чистые расплавленные бромиды	700	Mn, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Ag, Cu, Co, Bi	Тамман [34]

В большинстве случаев при определении ряда напряжений металлов в расплавленных средах в качестве растворителя применялись расплавы, содержащие галогениды алюминия (чистые или в смеси с галогенидами щелочных металлов), либо галогениды тяжелых металлов. Тем не менее наиболее полный ряд напряжений может быть получен, если в качестве растворителя применить галогениды щелочных металлов. Поэтому в дополнение к прежним исследованиям мы решили определить потенциалы разложения бромидов металлов, применяя в качестве растворителя расплавленную смесь из бромистого натрия и бромистого калия.

Еще Лоренц [13] указывал на ряд специфических трудностей, возникающих при определении потенциалов разложения расплавленных солей. К ним относятся: 1) растворение металлов в расплавах с образованием пирозолей, 2) диффузия и вихревое движение в расплавах и 3) взаимодействие продуктов электролиза «с инертными» электродами.

При определении потенциалов разложения по методу кривых *I—V* последнее обстоятельство является, очевидно, одной из причин, вызывающих «остаточный ток», что в свою очередь затрудняет точное определение точки разложения.

Несмотря на эти недостатки, метод *I—V* кривых, благодаря своей простоте, является наиболее употребительным методом определения потенциалов разложения расплавленных солей.

Кроме ранних работ Лоренца [14] и Гаррарда [15], наиболее полные исследования потенциалов разложения расплавленных солей принадлежат Нейману и Рихтеру [16], В. Избекову [1, 2, 5, 9, 11], Кирку и Брадту [17, 18], Дроссбаху [19], Твердовскому и Молчанову [20].

Для уменьшения диффузии и деполяризации некоторые исследователи применяли пористые фарфоровые диафрагмы и вели для избежания деполяризации предварительный длительный электролиз. Одним из наиболее надежных способов уменьшения деполяризации является применение стеклянных диафрагм, которые с успехом были нами использованы в прежних исследованиях [21].

В настоящей работе определены потенциалы разложения бромидов $NaBr$, $MnBr_2$, $FeBr_3$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, $PbBr_2$, $AgBr$, $CoBr_2$, $CuBr$, $NiBr_2$, $HgBr$, $BiBr_3$.

$AgBr$ не образует соединений ни с $NaBr$, ни с KBr [22], $CdBr_2$ не образует соединения с $NaBr$, однако дает соединение с KBr [23]. $CuBr$ с $NaBr$ соединений не образует, а с KBr дает инконгруэнтно плавящееся соединение [24]. Для остальных бромидов диаграммы состояния неизвестны.

Методика эксперимента и результаты измерений

Исходные бромиды готовились и обезвоживались так, как это описано в наших прежних работах [3].

Растворителем служила расплавленная смесь $NaBr$ — KBr, имеющая температуру плавления 650° С.

В этом расплаве растворялись соответствующие бромиды металлов из расчета 10 молей бромида на 90 молей смеси $NaBr$ — KBr.

Схема для определения потенциалов разложения была обычной. Измерительными приборами служили: вольтметр с ценой одного деления 0,02 V и гальванометр с внутренним сопротивлением 1990 Ω, чувствительность которого можно быть изменяет при помощи магазина сопротивлений. В качестве сосуда для электролиза использовался фарфоровый тигель, заполняемый электролитом, куда вставлялся анод. Второй электрод (катод) помещался в тугоплавкую стеклянную пробирку, содержащую исследуемый электролит и погруженную в расплав, находящийся в тигле. Стенки пробирки служили стеклянной диафрагмой.

Для предохранения пробирки от деформации при нагревании она вставлялась в открытую с обоих концов фарфоровую втулку, помещенную в центре тигля. Электроды были графитовые, изолированные фарфоровыми трубками. Тигель помещался в тигельную электропечь, температура которой поддерживалась постоянной при помощи ртутного терморегулятора «Гереус». Температура измерялась Pt|Pt-Rh термопарой.

Перед началом каждого измерения вели предварительный электролиз в течение 30—40 мин. для насыщения электродов продуктами электролиза, после чего регистрировали силу тока при снижающемся напряжении. (Предварительный электролиз вели до того момента, когда достигалась постоянная величина обратной электродвижущей силы поляризации.)

На основании этих данных строили графики (I—V кривые), позволяющие определить потенциалы разложения.

Таблица 2

Темп-ра, °С	Потенциал разложения, в вольтах	Температурный коэфф. $\frac{\Delta E}{\Delta t}$
680	3,26	
740	3,22	0,00065
800	3,18	0,00065

Результаты определения потенциала разложения расплава NaBr—KBr при 680, 740 и 800° приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Потенциалы разложения расплавленных NaBr и KBr определялись различными авторами. Результаты этих определений при 800° С приведены в табл. 3.

Таблица 3

Соединение	Потенциал разложения, в вольтах	Авторы
NaBr	2,85	Твердовский и Молчанов [20]
NaBr	2,75	Кирк и Брадт [17]
NaBr	2,85	Камби и Девото [25]
KBr	2,98	Камби и Девото [25]
KBr	2,88	Кирк и Брадт [17]
KBr	2,92	Твердовский и Молчанов [25]

Величина потенциала разложения, найденная Твердовским и Молчановым (—2,92 V), меньше найденной нами величины (—3,18 V). Это можно объяснить тем, что примененная нами стеклянная диафрагма устраняла деполяризацию.

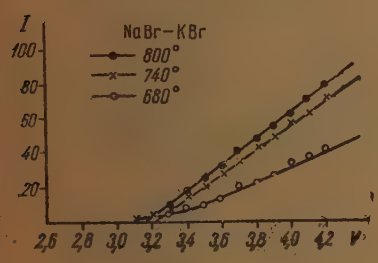


Рис. 1

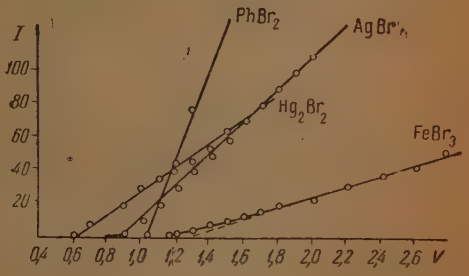


Рис. 2

Результаты определения потенциалов разложения остальных бромидов приведены в табл. 4. В графе 4 помещены величины потенциалов разложения чистых расплавленных бромидов при 700° С, взятые из измерений электродвижущей силы цепей образования, выполненных Девото [26], Гильдебрандом [27] и другими авторами [28, 29]. В графе 5 приведены зна-

чения свободных энергий бромидов в NaBr—KBr, вычисленные нами для 700° из величин экспериментально определенных потенциалов разложения. В графе 6 приведены величины свободных энергий, вычисленных Девото, Гильдебрандом и другими авторами.

Кривые *I—V* потенциалов разложения приведены на рис. 2, 3, 4.

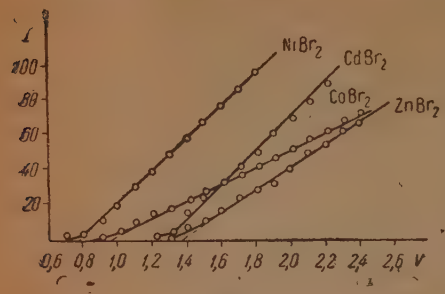


Рис. 3

Величина потенциала разложения бромистого алюминия вызвала у нас некоторые сомнения, благодаря своему низкому значению по сравнению с потенциалами разложения бромидов других металлов, например $MnBr_2$, $ZnBr_2$, $FeBr_3$, $CdBr_2$.

Для проверки величины потенциала разложения $AlBr_3$ мы определяли электродвижущую силу цепи

$$Al \left| \begin{matrix} AlBr_3 \\ NaBr - KBr \end{matrix} \right| Br_2$$

Бромным электродом служила платиновая пластинка, омываемая газообразным бромом. Электродные пространства были разделены стеклянной диафрагмой. Результаты этих измерений приведены в табл. 5.

Зависимость электродвижущей силы от температуры показана на рис. 5.

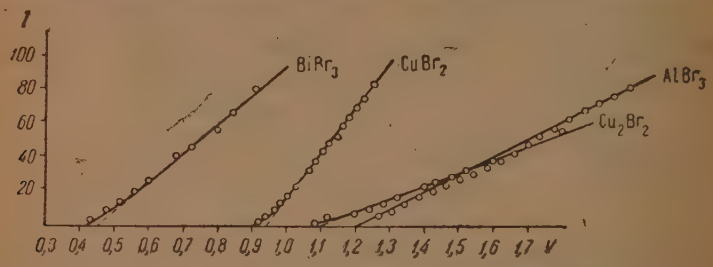


Рис. 4

При 700° С величина электродвижущей силы цепи образования составляет 1,17 V, что лишь немного отличается от величины 1,18 V, полученной из кривой *I—V*.

Таблица 4

Соединение	Потенциал разложения в NaBr — KBr при 700°С, в вольтах	Потенциал разложения чистых расплавленных бромидов при 700°С, в вольтах	Свободная энергия в NaBr — KBr при 700°С, в кило-калориях	Свободная энергия образования чистого бромида при 700°С, в кило-калориях
$MnBr_2$	1,72	1,47	78,2	67,6
$ZnBr_2$	1,38	1,13	63,8	52,1
$CdBr_2$	1,28	1,09	59,2	50,2
$FeBr_3$	1,26	—	87,4	—
$AlBr_3$	1,18	—	83,0	—
CuBr	1,12	0,69	25,8	15,8
$PbBr_2$	1,02	0,91	46,1	41,8
$CoBr_2$	0,98	0,68	45,0	31,3
AgBr	0,90	0,73	20,7	16,9
$NiBr_2$	0,76	—	35,2	—
HgBr	0,64	0,30	29,5	—
$BiBr_3$	0,46		31,3	20,7

Обсуждение результатов измерений

Определенные нами величины потенциалов разложения намного выше значений, полученных для чистых расплавленных бромидов.

Салстром и Гильдебранд [30], изучившие электродвижущую силу цепи Ag | AgBr, NaBr | Br_2, установили, что при уменьшении концентрации AgBr в расплаве величина электродвижущей силы возрастает. Аналогичная картина наблюдается и для других расплавленных солей, что находится в соответствии с теорией Нернста и представлениями Льюиса.

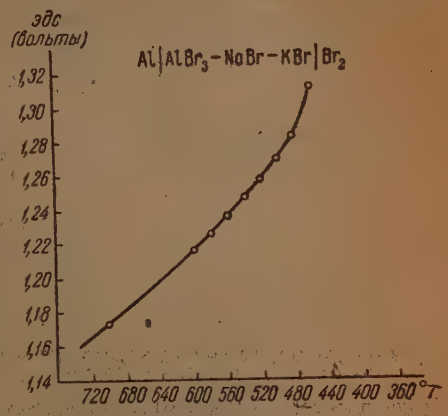


Рис. 5

Увеличение потенциала разложения расплавленной смеси солей, по сравнению с чистыми солями, должно быть еще бо́льшим в том случае, если эти соли между собой образуют комплексное соединение с выделением тепла. В исследованных нами системах наибольшее увеличение потенциалов разложения наблюдается у $MnBr_2$, $ZnBr_2$, CuBr. В этом косвенное указание на то, что эти бромиды образуют с NaBr и KBr комплексы.

На основании полученных нами величин потенциалов разложения можно составить ряд напряжений металлов в исследованных расплавленных солях. Порядок металлов в этом ряду при температуре 700° С будет следующий:

Mn, Zn, Cd, Fe, Al, Cu, Pb, Co, Ag, Ni, Hg, Bi.

Этот ряд существенно отличается от всех известных электрохимических рядов металлов в расплавленных бромидах, в том числе и от ряда в чистых расплавленных бромидах.

Различие электрохимических рядов напряжений металлов может

Таблица 5

Темп-ра, °С	Потенциал разложения, в вольтах	Темп-ра, °С	Потенциал разложения, в вольтах
460	1,312	540	1,246
480	1,280	560	1,236
500	1,268	580	1,226
520	1,256	600	1,216

быть объяснено двумя основными причинами: 1) образованием в расплавах комплексных соединений и 2) большим различием в температурных коэффициентах потенциалов разложения и электродвижущих силах гальванических цепей.

Поэтому электрохимический ряд напряжений должен быть специфичным для каждого растворителя и будет зависеть от характера взаимодействия компонентов, образующих раствор или расплав, а также от природы возникающих при этом ионов. Следовательно, попытки обосновать неизменность электрохимического ряда напряжений и независимость его от растворителя лишены оснований.

Хотя некоторые исследователи, например Абегг [31], Саккур [32], приводили многочисленные доводы для доказательства независимости электрохимического ряда напряжений от растворителя и эта точка зрения и сейчас поддерживается некоторыми авторами, например Ваде, Твельмеер, Интема [33], однако такой взгляд резко противоречит фактам и должен быть окончательно отброшен.

Изложенные выше соображения и экспериментальные данные показывают, что в расплавленных средах электрохимический ряд напряжений может регулироваться в довольно широких пределах путем изменения температур и состава электролита. Это обстоятельство имеет большое значение для технического электролиза.

Академия Наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
21. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Isbekow, Z. phys. Chemie **116**, 304, 1925.
2. W. Isbekow, Z. anorg. Chemie **185**, 324, 1930.
3. Ю. К. Делимарский, В. А. Избеков, Зап. Ін-ту хемії АН УССР **3**, 511, 1936.
4. Е. М. Скобец, Зап. Ін-ту хемії **5**, 117, 1938.
5. В. А. Избеков, Н. Г. Човнык, Зап. Ін-ту хемії АН УССР **4**, 51, 1937.
6. L. Kahlenberg, Z. Elektrochem. **11**, 385, 1905.
7. W. Pleskow. Acta Physicochimica URSS **6**, 1, 1937.
8. W. Pleskow, Acta Physicochimica URSS **13**, 662, 1940.
9. В. А. Избеков и Г. А. Захарченко, Зап. Ін-ту хемії **2**, 121, 1935.
10. Е. М. Скобец и И. Л. Абарбарчук, Зап. Ін-ту хемії **6**, 71, 1939.
11. В. А. Избеков и Е. М. Скобец, Зап. Ін-ту хемії **4**, 85, 1937.
12. Ю. К. Делимарский, Журн. физ. хим. **19**, 465, 1945.
13. R. Lorenz, Z. anorg. Chemie **25**, 436, 1900.
14. R. Lorenz, Elektrochemie geschmolzener Salze, 1909.
15. Ch. Garrard, Z. anorg. Chemie **25**, 273, 1900.
16. B. Neumann u. H. Richter, Z. Elektrochem. **31**, 287, 1925.
17. R. Kirka. W. Bradt, Trans. Electrochem. Soc. **70**, 26, 1936.
18. R. Kirka. W. Bradt, Trans. Electrochem. Soc. **69**, 661, 1936.
19. P. Drossbach, Trans. Electrochem. Soc. **70**, 249, 1936.
20. И. Твердовский и В. Молчанов, Журн. физ. хим. **9**, 239, 1937.
21. Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. хим. **20**, 1005, 1946.
22. Sandonnini u. Scarpa, Landolt-Börnstein's Phys.-Chem. Tabellen, 1936.
23. Brand, ibidem.
24. De Cesaris, ibidem.
25. L. Cambi et G. Devoto, Gazz. chim. Ital. **57**, 836, 1927.
26. G. Devoto et A. Guzzi, Gazz. chim. Ital. **59**, 591, 1929.
27. J. Hildebranda. F. Salstrom, J. Am. Chem. Soc. **52**, 4650, 1930.
28. E. Salstrom. J. Am. Chem. Soc. **54**, 2623, 1932.
29. R. Lorenz u. Schulz, Z. anorg. Chemie **170**, 253, 1928.
30. E. Salstroma. J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3385, 1931.
31. Abegg u. Neustadt, Z. Elektrochem. **16**, 866, 1910.
32. O. Sackur, Z. phys. Chemie **83**, 310, 1913.
33. W. Wade. J. Twellmeyer, S. Intema a. L. Intema, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 14, 1940.
34. J. Tammann u. H. Samson-Himmelstjerna, Z. anorg. Chemie **216**, 288, 1934.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ НА НИКЕЛЕВОМ КАТОДЕ

А. И. Красильщиков

В предыдущих сообщениях были исследованы свойства железного электрода в растворах электролитов различного состава, содержащих воздух в качестве деполяризатора [1, 2, 3]. Представляло интерес проверить найденные соотношения также и на других металлах. Можно было предполагать, что никель, являющийся катализатором для ряда восстановительных процессов, окажется интересным объектом и для исследования катодного восстановления кислорода.

Схема установки приведена на рис. 1.

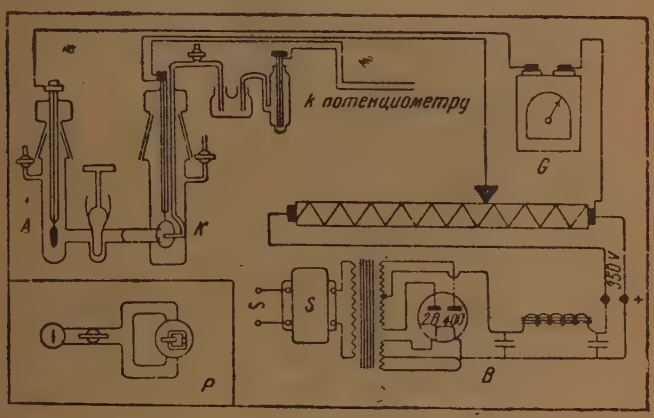


Рис. 1. Схема установки:
A — анодное пространство; *K* — катодное пространство; *P* — ячейка в плане; *R* — реостат; *S* — стабилизатор напряжения; *G* — гальванометр, *B* — выпрямитель тока

Никелевая проволока диаметром 0,5 мм впаивалась в толстостенный стеклянный капилляр. К выступающему кончику длиной около 2 мм прикреплялся точечной сваркой электрод размером в 6 см² из чистого никеля фирмы Мерк. Такой способ давал надежное соединение между стеклом и металлом.

Измерения велись против 0,1 *N* каломельного электрода при температуре 17° ± ±0,1° С в неподвижном электролите. Растворы насыщались предварительно очищенным воздухом. Результаты пересчитаны против нормального водородного электрода

Результаты опытов

На рис. 2 изображены кривые катодной поляризации в 0,1 *M* K_2SO_4. Были получены две совершенно различных серии данных. В одних случаях на кривой легко можно было отличить область восстановления кислорода, горизонтальный диффузионный участок и область выделения водорода. Обратная кривая проходила в кислородной области при потенциалах почти на 400 mV более отрицательных, чем кривая возрастающей силы тока.

В других случаях вся кривая возрастающей силы тока приобретала почти прямолинейный характер и как бы служила началом участка кривой в водородной области; обратная ветвь при этом проходила в весьма

близкой области потенциалов. В этих случаях никелевый электрод оказывался, повидимому, инертным по отношению к процессу катодного восстановления кислорода.

Можно было думать, что малорастворимые окислы никеля, образующиеся под действием кислорода, иногда препятствуют протеканию катодного процесса восстановления кислорода на никелевом электроде. В этом случае увеличение концентрации водородных ионов в растворе должно было бы облегчать процесс кислородной деполяризации.

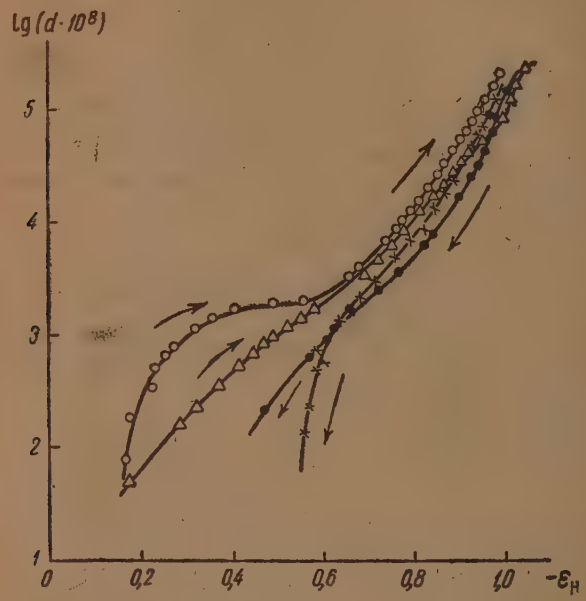


Рис. 2. 0,1 M K_2SO_4; насыщ. воздухом; $t=17°$: ○; × — 1-я серия опытов; △; ● — 2-я серия опытов

На рис. 3 изображены кривые катодной поляризации никелевого электрода в растворе сульфата калия с буферными добавками. Действительно, в слабощелочном растворе (pH=9) кривая показывает более значительную поляризацию, чем в слабокислом растворе ацетатного буфера (pH=4). Интересно также отметить, что в слабокислом растворе на поляризационной кривой появляется второй горизонтальный порог.

На рис. 4 проведена поляризационная кривая в насыщенном воздухом растворе сульфата, содержащем 0,002 N H_2SO_4. Гистерезис между прямым и обратным ходом поляризационной кривой отсутствует, повидимому, вследствие отсутствия каких-либо окислов на поверхности электрода. Второй горизонтальный участок на поляризационной кривой виден совершенно отчетливо.

На рис. 5 изображена поляризационная кривая на никеле в 0,1 N KOH. Поляризация в кислородной области здесь довольно велика; кислородная и водородная области разграничены достаточно отчетливо и горизонтальный участок, отвечающий диффузии кислорода, также виден совершенно ясно. Отметим, что как в нейтральном, так и в щелочном растворах, насыщенных воздухом, порог кислородной диффузии отвечает одной и той же плотности тока порядка $1-2\cdot10^{-5}$ А/см². Эта же величина была получена и при исследовании воздушной деполяризации на железном катоде в неподвижном электролите [1, 2].

Наличие второго горизонтального порога ни в нейтральных, ни в щелочных растворах никогда не наблюдалось и оно, таким образом, специфично именно для слабокислых растворов.

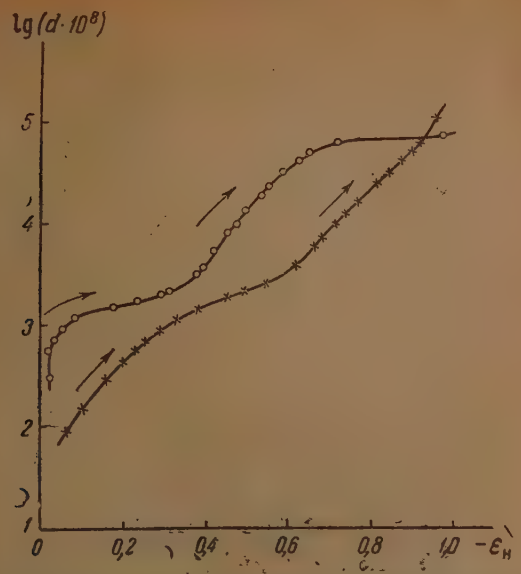


Рис. 3. 0,1 M K_2SO_4+0,02 M буф. смесь; насыщ. воздухом; $t = 17°$
Буферные добавки: ○ — $CH_3COOH + CH_3COONa$; pH = 4;
× — H_3BO_3.KCl + NaOH; pH = 9

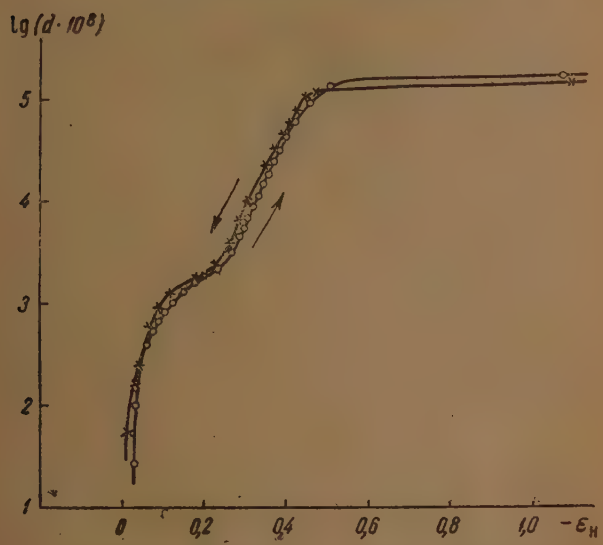


Рис. 4. 0,1 M K_2SO_4 + 0,002N H_2SO_4; насыщ. воздухом; $t = 17°$

Влияние кислотности раствора на ход поляризационных кривых в присутствии воздуха видно из рис. 6. Первый горизонтальный порог, отвечающий диффузии кислорода, хотя и невелик, но все же виден на всех кривых совершенно отчетливо при плотности тока порядка $1—2 \cdot 10^{-5}$ А/см²;

Высота этого порога не зависит от кислотности раствора. Высота второго горизонтального порога увеличивается по мере увеличения концентрации

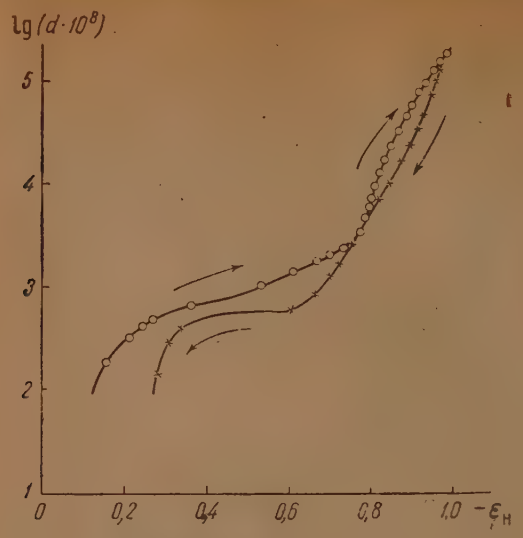


Рис. 5. 0,1 N KOH; насыщ. воздухом; $t = 17°$

водородных ионов в растворе. Отвечающая ему плотность тока в растворе, содержащем 0,002 N H_2SO_4, приблизительно в 100 раз выше плотности тока соответствуюшей диффузии кислорода.

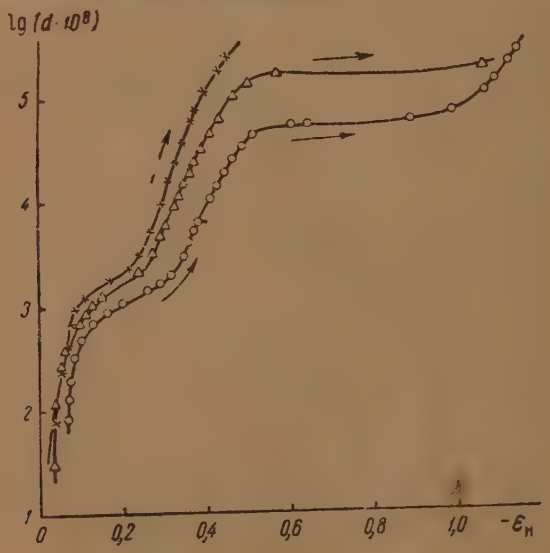


Рис. 6. $t = 17°$; насыщ. воздухом:
O — 0,1 M K_2SO_4 + 0,001 N H_2SO_4; Δ—0,1 M K_2SO_4+0,002 N H_2SO_4; × —1,0 M K_2SO_4+0,005 N H_2SO

На рис. 7 изображена кривая катодной поляризации на нержавеющей хромоникелевой стали в нейтральном растворе сульфата, насыщенном воз-

духом. Сталь имела следующий состав: 0,14 C; 0,018 P; 0,35 Mn; 0,012 S; 0,72 Si; 17,42 Cr; 8,45 Ni.

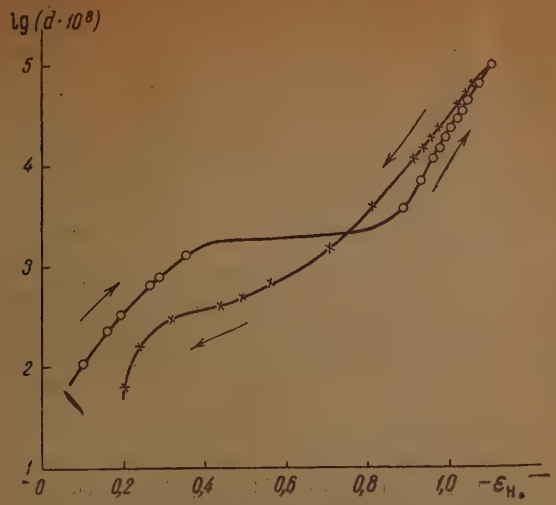


Рис. 7. 0,1 *M* K_2SO_4; насыщ. воздухом; $t = 17°$; сталь 18-8

Крепление электрода со стеклом было осуществлено таким же способом, как и в случае никеля,— при помощи тонкого стержня из нержавеющей стали. Кислородная и водородная области на кривой разграничены достаточно резко, диффузионный кислородный порог виден вполне отчетливо и лежит при той же плотности тока, что и в случаях никеля или железа. Это и понятно, так как скорость диффузии кислорода к поверхности электрода не должна зависеть от материала электрода.

Наклон кислородной кривой на нержавеющей стали сравнительно велик и между прямой и обратной ветвями этой кривой наблюдается заметный гистерезис.

Наличие второго горизонтального порога на никелевом электроде в кислых растворах и особенно в буферном растворе на рис. 3 может быть связано только с каталитическим выделением водорода. Появление подобного рода волн каталитического выделения водорода при восстановлении или катодном выделении различных веществ на капающем ртутном электроде достаточно хорошо известно в полярографии [4].

В данном случае на никелевом электроде в кислых растворах выделение водорода идет в две стадии: сначала происходит каталитическое выделение при катодных потенциалах порядка 0,3—0,5 V против нормального водородного электрода. При этом можно наблюдать выделение пузырьков водорода. Далее, по достижении определенной плотности тока, электрод заполяризовывается до потенциалов порядка 1,0—1,1 V против нормального водородного электрода, после чего начинается обычное выделение водорода.

Бенгоу указывает, что выделение водорода при кислородной коррозии железа в морской воде значительно выше, чем в искусственно приготовленном солевом растворе и связывает это обстоятельство с наличием в морской воде каких-либо органических примесей, которые не смогли быть установлены [6].

Можно предположить, что каталитическое выделение водорода обусловлено одной из следующих причин: 1) наличием или восстановлением растворенного кислорода; 2) каталитическим действием перекиси водорода или какого-либо другого промежуточного продукта восстановления кис-

лорода; 3) каталитическим действием следов каких-либо неучитываемых примесей или загрязнений в растворе; 4) совместным действием кислорода или перекиси водорода со следами подобного рода примесей или загрязнений. Поскольку, например, на ртути каталитическое выделение водорода может быть вызвано многими веществами, должны быть какие-то общие причины, обусловливающие такое явление.

В предыдущих сообщениях было указано, каким образом возникает выделение водорода на железе попутно с восстановлением кислорода [3, 5]. Равновесный потенциал электрода выравнивается посредством тока обмена. Потенциал отдельных участков электрода под влиянием теплового движения может отклоняться от равновесного значения в одну и в другую сторону. Средняя квадратичная величина этого отклонения $\Delta\varphi = \frac{kT}{a}$, где k и T — постоянная Больцмана и абсолютная температура; a — электрическая емкость данной площадки. Для площадки с линейными размерами 10^{-6} см среднее квадратичное отклонение составляет 10 mV, а для площадки 10^{-7} см оно равно 100 mV; в отдельных случаях отклонения потенциала для подобных площадок могут достигать десятых долей вольта и выше.

В рассматриваемых нами случаях потенциалы неравновесны.

На катодных поляризационных кривых на горизонтальном диффузионном участке плотность тока становится постоянной величиной и перестает зависеть от потенциала. В этой области ток обмена отсутствует и возникающие местные разности потенциалов могут достигать значительных величин. Очевидно, каждая данная площадка может приобрести значение потенциала, достаточное для разряда иона водорода и тогда происходит элементарный акт разряда и образования атома водорода.

В действительности, даже в присутствии кислорода коррозия железа или цинка в воде и нейтральных растворах всегда сопровождается заметным выделением водорода [6, 7]. Этого выделения водорода в случае железа невозможно избежать даже при высоких давлениях кислорода над раствором, порядка 20—25 атм, причем количество выделившегося водорода не зависит от давления кислорода [8].

В кислых растворах такое выделение водорода значительно усиливается и может привести к появлению каталитической волны водорода, хотя нормальное его выделение начинается лишь при гораздо более катодных потенциалах, за пределами диффузионного порога. Возможно, что наличие тех или иных примесей в растворе стимулирует каталитическое выделение водорода.

Выводы

1. Показано, что в ряде случаев в нейтральных растворах никелевый катод инертен по отношению к процессу восстановления кислорода.

2. Исследовано каталитическое выделение водорода на никелевом катоде при воздушной деполяризации в слабокислых растворах.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
20. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Красильщиков, Журн. физ. хим. 18, 537, 1944.
2. А. И. Красильщиков и Л. М. Волчкова, Журн. прикл. хим. 17, 242, 1944.
3. А. И. Красильщиков, Журн. общ. хим. 16, 543, 1946.
4. J. M. Kolthoff a. J., J. Lingane, Polarography, N. Y., 4, 1941.
5. А. И. Красильщиков и И. В. Дедова, Журн. общ. хим. 16, 537, 1946.
6. Bengough, Chem. Ind. 52, 195, 228, 1933.
7. Bengough, Stuart a. Lee, Proc. Roy. Soc. (A) 121, 89, 1928.
8. A. R. Lee, Trans. Farad. Soc. 28, 707, 1932.

ИЗУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО КАТОДА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков

Исследование воздушной деполяризации на серебре представляет значительный интерес.

На серебре, одном из наиболее электроположительных металлов, процессы восстановления кислорода и выделения водорода достаточно четко разграничены и протекают в различной области потенциалов [4].

Серебро обладает небольшим сродством к кислороду и может служить более индиферентным электродом, чем многие другие металлы. Возможность получения серебра высокой степени чистоты также благоприятствует изучению.

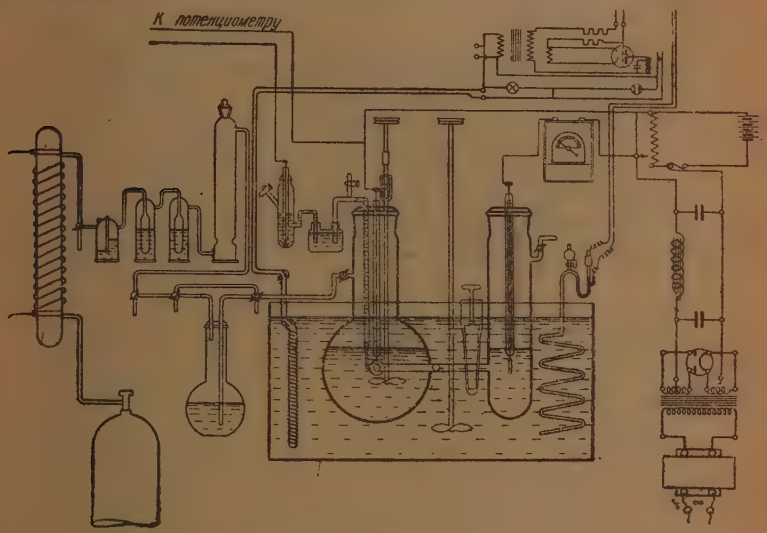


Рис. 1. Схема установки

В настоящей работе исследуется поведение серебряного катода в растворах электролитов при различной степени насыщения их кислородом.

В качестве катода применялось серебро завода «Платино-прибор» высшей чистоты (99,98%). Электролитом служили 0,1 *M* растворы K_2SO_4, KCl и NaOH. Кроме того, был поставлен ряд опытов в тех же растворах, но с добавками кислоты, щелочи и буферных смесей.

Исследование процессов на серебряном катоде производилось методом снятия поляризационных кривых. Схема установки изображена на рис. 1.

Измерения проводились против децинормального каломелевого электрода с пересчетом к нормальному водородному электроду. Электролит насыщался воздухом, прошедшим специальную очистку. Опыты велись при 20° С.

Для установления начального потенциала подготовленный электрод выдерживался в растворе около суток. Для каждого значения производилось несколько измерений, до получения сходных результатов.

Результаты опытов

Прямая и обратная кривые катодной и анодной поляризации серебра в растворе 0,1 M K_2SO_4 показаны на рис. 2. Диффузионный порог на катодной кривой весьма отчетлив. Выделение водорода начинается при по-

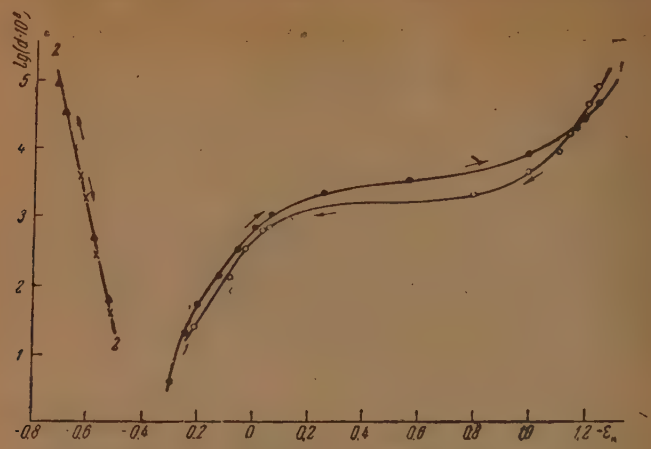


Рис. 2. Раствор 0,1 M K_2SO_4, насыщенный воздухом.

1 — катодная поляризация; 2 — анодная поляризация

тенциалах, приблизительно на вольт более положительных, чем процесс восстановления кислорода. Заметного гистерезиса между прямым и обрат-

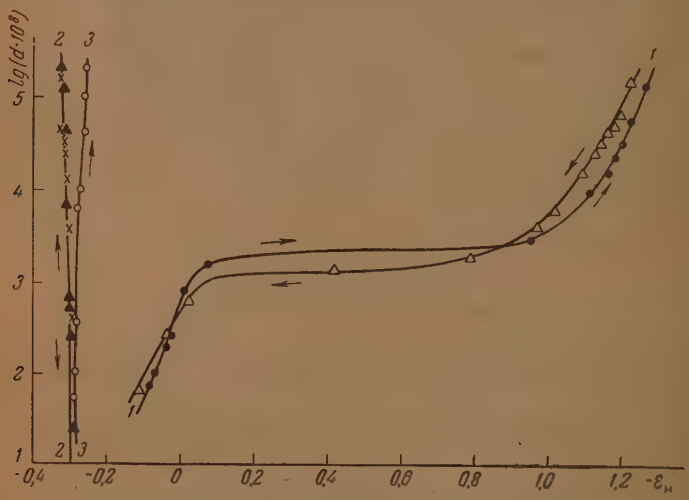


Рис. 3. Раствор 0,1 M KCl, насыщеный воздухом.

1 — катодная поляризация; 2 — анодная поляризация; 3 — катодная сразу за анодной

ным ходом катодных кривых в данном случае не наблюдается. Анодные кривые показывают полное совпадение.

Интересен значительный разрыв между началом катодной и анодной кривых. Повидимому, потенциал серебряного электрода во втором случае определяется анодным образованием вблизи электрода ионов серебра.

На рис. 3 изображены прямой и обратный ход катодной и анодной кривых, снятых на серебряном катоде в растворе хлористого калия, а также катодная кривая, снятая сразу после анодной поляризации.

На анодной кривой наблюдается резкое увеличение плотности тока с возрастанием поляризации. Совпадение прямого и обратного хода анодной кривой связано, очевидно, с образованием на серебре обратимого хлоро-серебряного электрода. Величина начального потенциала анодной кривой в точности соответствует потенциалу хлоро-серебряного электрода в 0,1 *N* растворе KCl.

Обратимый хлоро-серебряный электрод, повидимому, подавляет дальнейшую реакцию восстановления кислорода, если электрод, после анода, вновь сделать катодом. Кривая катодной поляризации, проведенной за анодной, подтверждает это.

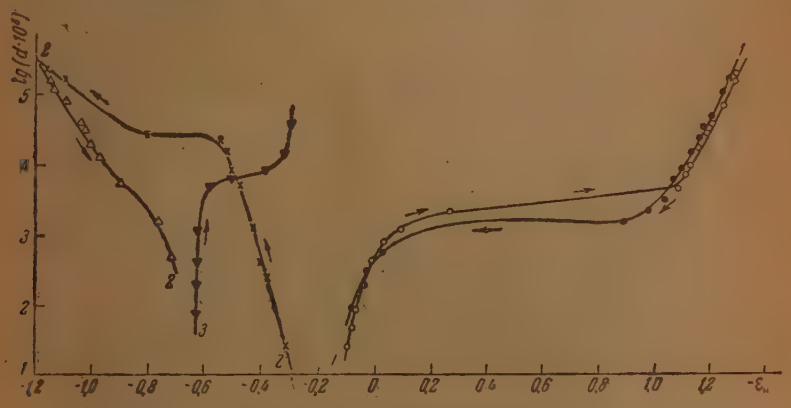


Рис. 4. Раствор 0,1 *M* NaOH, насыщенный воздухом.

1 — катодная поляризация; *2* — анодная поляризация; *3* — катодная сразу за анодной

Разрыв в значениях потенциалов между анодной и катодной кривыми указывает, что возникновение обратимого хлоро-серебряного электрода и восстановление кислорода на чистом серебре происходят при различных потенциалах.

Кривые катодной и анодной поляризации на серебре в растворе 0,1 *N* NaOH представлены на рис. 4.

Катодное поведение серебра в растворе щелочи почти не отличается от поведения серебра в растворе хлорида и сульфата.

Анодная поляризационная кривая для серебра в щелочи имеет иной характер, чем у разобранных выше для сульфата и хлорида. Начало кривой указывает на растворение с образованием окиси серебра. После некоторого значения потенциала наступает пассивация электрода, кривая приобретает горизонтальный участок. С увеличением плотности тока на аноде начинается новый процесс, повидимому, выделение кислорода. Обратный ход кривой лежит при более положительных потенциалах, вероятно вследствие устойчивой пассивации электрода.

Кривая катодной поляризации, снятая следом за анодной, показывает, что вначале восстановление окиси серебра протекает на пассивном электроде. По достижении определенного значения потенциала ход кривой меняется. Дальнейшее восстановление протекает уже на более активном электроде.

Начальные значения потенциалов для анода и катода и для этого случая значительно отличаются друг от друга. Повидимому, это происходит за счет установления при анодной поляризации потенциала, близкого к потенциалу окисно-серебряного электрода.

Сравнительные кривые катодного поведения серебра в растворах сульфата, хлорида и щелочи показывают практически полное совпадение (рис. 5).

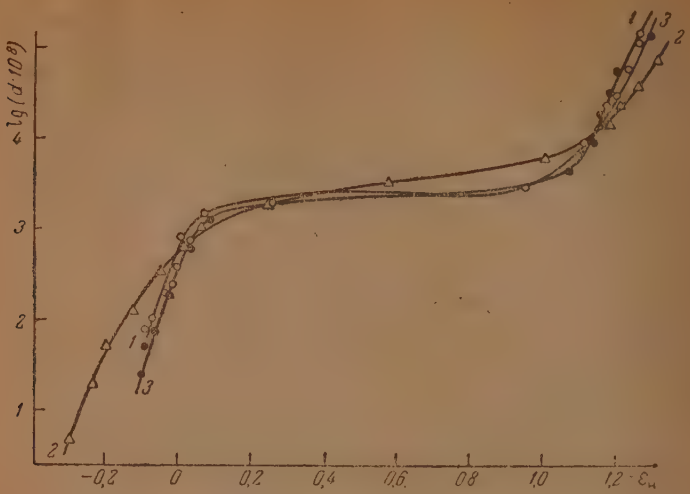


Рис. 5. Растворы насыщенные воздухом.
1 — 0,1 *M* NaCl; 2 — 0,1 *M* K_2SO_4; 3 — 0,1 *M* NaOH

Повышенное содержание кислорода в растворе сульфата влияет на прямой и обратный ход кривой катодной поляризации серебра.

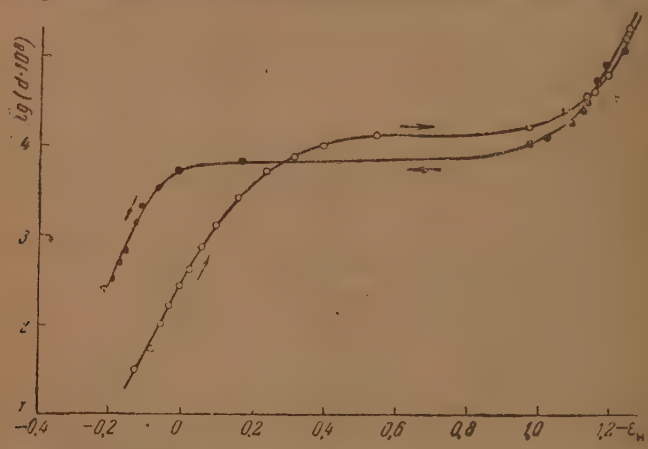


Рис. 6. Раствор 0,1 *M* K_2SO_4, насыщенный кислородом.

На рис. 6 изображена катодная кривая в растворе, насыщенном чистым кислородом.

Диффузионный порог повышается, плотность диффузионного тока на катоде увеличивается. Кроме того, наблюдается пересечение обратной поляризационной кривой, снятой при уменьшении поляризующего тока. Повидимому, свежевосстановленная поверхность серебра способна более активно окисляться или адсорбировать кислород. На ней наблюдается меньшее перенапряжение процесса восстановления кислорода.

Можно провести некоторую аналогию между поведением серебра в разобранном выше случае и поведением его в растворе сульфата, насыщенном воздухом, но при перемешивании электролита.

На рис. 7 изображены кривые катодной поляризации для этого случая*.

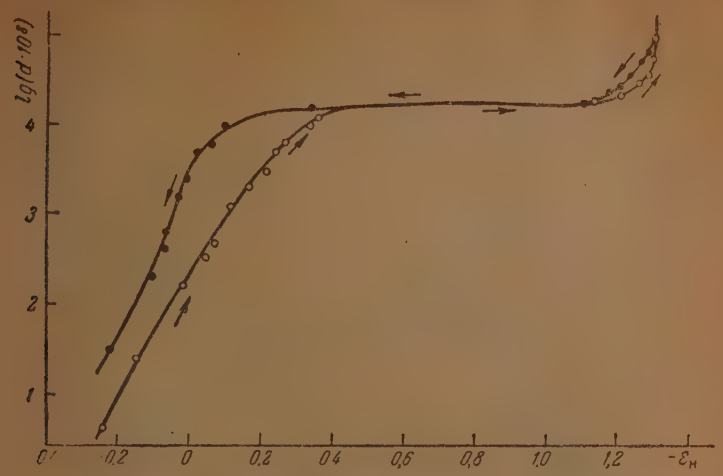


Рис. 7. Раствор 0,1 M K_2SO_4, насыщенный воздухом.

Здесь также наблюдается повышение диффузионного порога и пересечение обратной поляризационной кривой в кислородной области.

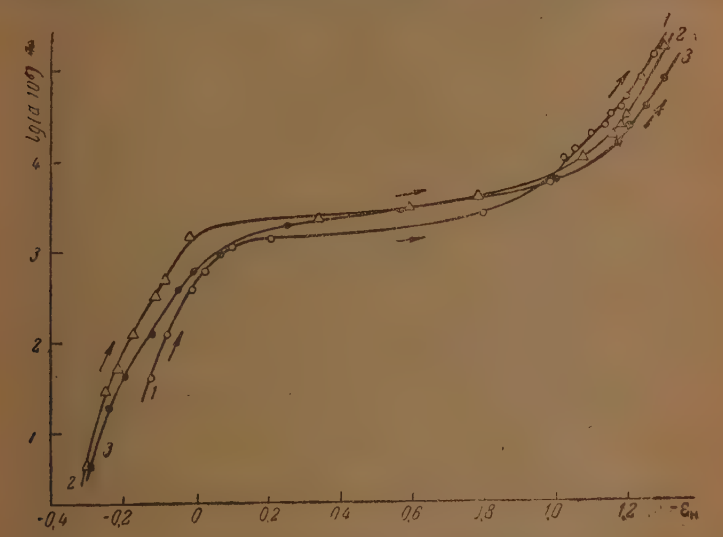


Рис. 8. Растворы, насыщенные воздухом.

1 — 0,1 M K_2SO_4 + 0,02 M карбонатный буфер (pH = 9,2); 2 — 0,1 M K_2SO_4 + 0,02 M ацетатный буфер (pH = 5,6); 3 — 0,1 M K_2SO_4

Повышенный доступ кислорода, вызванный перемешиванием, обусловливает тот же эффект, что и повышенная концентрация кислорода в растворе.

* Перемешивание производилось со скоростью 180 оборотов в минуту.

Далее выяснялось влияние изменения щелочности раствора — в результате самой катодной реакции на катодное поведение серебра. Сравнительные графики для раствора сульфата с различными буферными смесями даются на рис. 8. Кривые практически совпадают.

Исследовалось также влияние добавок щелочи к раствору сульфата. Количество щелочи было взято большее, чем могло образоваться в результате катодной реакции. Однако и в этом случае щелочь не влияла на общий ход поляризационных кривых (рис. 9).

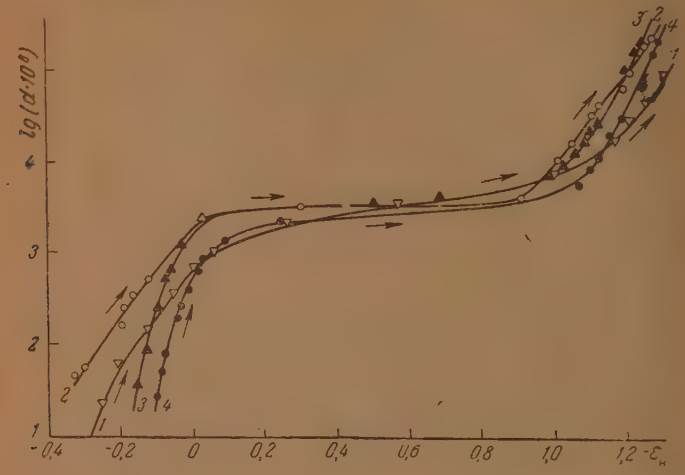


Рис. 9. Растворы, насыщенные воздухом.

1 — 0,1 *M* K_2SO_4; *2* — 0,1 *M* K_2SO_4 + 0,001 *N* NaOH; *3* — 0,1 *M* K_2SO_4 + 0,01 *N* NaOH, *4* — 0,1 *M* NaOH

Иной вид имеют кривые катодной поляризации серебра в растворе сульфата с добавками кислоты (рис. 10).

При анодной поляризации серебра в растворе 0,1 *M* NaOH вначале процесс протекает при потенциалах, близких к потенциалу окисно-серебряного электрода. Затем наступает пассивация электрода и при дальнейшем увеличении плотности тока начинает выделяться кислород. При уменьшении силы тока эта пассивность сохраняется.

На предварительно анодно поляризованном серебряном катоде в растворе щелочи главным катодным процессом является, по-видимому, восстановление окиси серебра. Вероятно и этот процесс протекает легче, чем восстановление кислорода.

Устойчивость серебра в присутствии воздуха можно объяснить малым сродством серебра к кислороду и тем, что продукты коррозии серебра восстанавливаются катодно легче, при более положительных потенциалах, чем идет восстановление кислорода, — включая, конечно, и перенапряжение этого процесса.

Величина диффузионного кислородного тока зависит от концентрации кислорода в электролите и от перемешивания, в результате которого возникает оживленный подвод кислорода к поверхности катода.

Гистерезис между прямым и обратным ходом кривой катодной поляризации серебра, снятой в растворе сульфата, насыщенном чистым кислородом, можно объяснить тем, что свежевосстановленная в результате катодной обработки поверхность, в условиях повышенного содержания кислорода, может в большей степени окисляться или адсорбировать кислород и показывать меньшее перенапряжение процесса восстановления кислорода.

Добавки буферных смесей не дали каких-либо изменений в ходе кривых катодной поляризации. Изменение pH раствора, возникающее при катодной реакции, практически не должно оказывать влияния на протекание процесса в целом.

Добавки щелочи к раствору сульфата при катодной поляризации серебра также мало влияют на процесс.

Иная картина наблюдается при добавлении к сульфату различных количеств кислоты. Увеличение концентрации H⁺-ионов вызывает изменение всего хода поляризационной кривой. Появляется новый горизон-

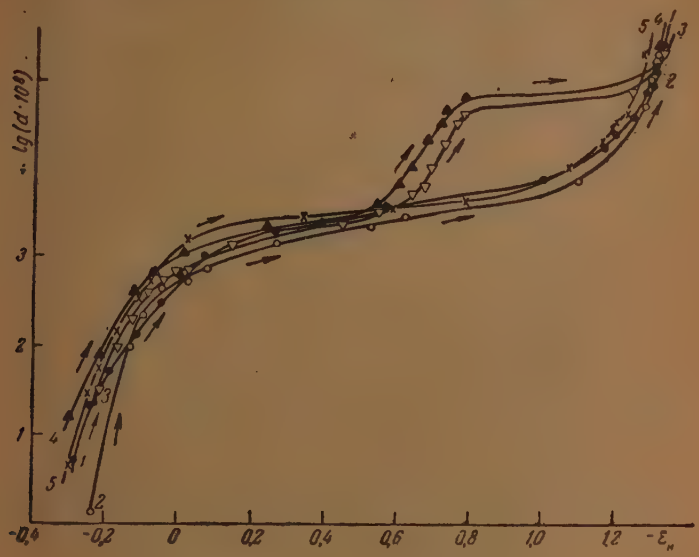


Рис. 10. Растворы, насыщенные воздухом.

1 — 0,1 *M* K_2SO_4; *2* — 1, *M* K_2SO_4 + 0,001*N* H_2SO_4; *3* — 0,1 *M* K_2SO_4 + 0,01 *N* H_2SO_4; *4* — 0,1 *M* K_2SO_4 + 0,015 *N* H_2SO_4; *5* — 0,1 *M* K_2SO_4 + ацетатный буфер (pH=5,6)

тальный порог, плотность тока которого во много раз больше плотности тока основного диффузионного кислородного порога. Концентрация H⁺-ионов в растворе оказывает влияние на высоту второго порога.

Аналогичное явление водорода наблюдалось также на меди и на железе в растворе сульфата, к которому была добавлена кислота. Мюллер и Конопицкий [1] и Страуманис [2, 3] наблюдали в кислых растворах гораздо более высокое значение кислородного диффузионного тока, чем это могло бы иметь место в нейтральном растворе.

Выводы

1. Катодная поляризация серебра в неподвижном растворе электролита при насыщении воздухом не дает заметных изменений поверхности до и после поляризации.

2. Коррозионная стойкость серебра объясняется малым сродством серебра к кислороду и перенапряжением восстановления кислорода; восстановление продуктов коррозии идет при более положительных потенциалах, чем восстановление кислорода.

3. Добавки щелочи к раствору электролита не оказывают заметного влияния на катодное поведение серебра.

4. Присутствие в электролите достаточного количества H^{+}-ионов вызывает образование второго горизонтального порога на кривой катодной поляризации серебра. Концентрация водородных ионов влияет на высоту этого порога.

Государственный институт азотной промышленности
Москва

Поступила
20.XII.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. W. I. Müller u. K. Konopicky, Z. Elektrochem. 34, 840, 1928.
2. M. Straumanis. Korr. Metsch. 12, 148, 1936.
3. M. Straumanis u. N. Brakss, Z. phys. Chem. (A) 185, 37, 1939.
4. Н. Д. Томашов, Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1942.

ПОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМ «ВЗАИМНЫЕ ПАРЫ СОЛЕЙ — ВОДА»

Е. Познер

I. Термодинамические зависимости

Четырехкомпонентные водные растворы взаимных пар солей могут находиться в равновесии с чистыми солями — компонентами систем, двойными солями и смешанными кристаллами. Выведем для этих различных случаев термодинамические зависимости молярных долей одного из ионов (X) от приведенных концентраций [1] — отношений чисел граммэквивалентов, пользуясь обозначениями A, B, X, Y, m_1, m_2, n_1, и n_2 для катионов, анионов и чисел их зарядов.

а) Твердая фаза — соль $A_{p_1}X_{q_1}$

Положив

$$\frac{m_2 N_B}{m_1 N_A} = a, \qquad \frac{n_2 N_Y}{n_1 N_X} = b \tag{1}$$

и приняв во внимание, что

$$m_1 N_A + m_2 N_B = n_1 N_X + n_2 N_Y,$$

получим

$$N_A = \frac{n_1}{m_1}\,\frac{b+1}{a+1}\,N_X. \tag{2}$$

Введя (2) в уравнение

$$N_{A,H}^{p_1} N_{X,H}^{q_1} f_{A,H}^{p_1} f_{X,H}^{q_1} = L_{p_{A_{p_1}X_{q_1}}}, \tag{3}$$

напишем

$$\left(\frac{n_1}{m_1}\right)^{p_1}\left(\frac{b+1}{a+1}\right)^{p_1} N_{X,H}^{p_1+q_1} f_{A,H}^{p_1} f_{X,H}^{q_1} = L_{p_{A_{p_1}X_{q_1}}} \tag{4}$$

и окончательно

$$N_{X,H} = \left(\frac{m_1}{n_1}\right)^{\frac{p}{p_1+q_1}} L_{p_{A_{p_1}X_{q_1}}}^{\frac{1}{p_1+q_1}} f_{\pm A_{p_1}X_{q_1}}^{-1}\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}} = k_1 f_{\pm A_{p_1}X_{q_1}}^{-1}\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}}. \tag{5}$$

Соответственно, в случаях кристаллизации $B_{p_2}X_{q_2}$, $A_{p_3}Y_{p_3}$, $B_{q_4}Y_{q_4}$ получим

$$N_{X,H} = k_2 f_{\pm B_{p_2}X_{q_2}}^{-1}\left[\frac{a+1}{a(b+1)}\right]^{\frac{p_2}{p_2+q_2}}, \tag{5.1}$$

$$N_{X,H} = k_3 f_{\pm A_{p_3}Y_{q_3}}^{-1}\left[\frac{(a+1)^{p_3}}{b^{q_3}(b+1)^{p_3}}\right]^{\frac{1}{p_3+q_3}}, \tag{5.2}$$

$$N_{X,H} = k_4 f_{\pm B_{p_4}Y_{q_4}}^{-1}\left[\frac{1}{a^{p_4}b^{q_4}}\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{p_4}\right]^{\frac{1}{p_4+q_4}}. \tag{5.3}$$

В случае кристаллизации соли с числом молекул воды, не отвечающим максимальной координационной устойчивости (например, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), мы, исходя из уравнений

$$p_1A + q_1X + \nu H_2O = A_{p_1}X_{q_1}\nu H_2O$$

или

$$p_1A + q_1X - \nu H_2O = A_{p_1}X_{q_1}(-\nu H_2O), \tag{6}$$

получим

$$N_{X,H}=k_1 f^{-1}_{\pm A_{p_1}X_{q_1}\nu H_2O}\left(\frac{b+1}{a+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}} N_{H_2O}^{-\frac{\nu}{p_1+q_1}}$$

или

$$N_{X,H}=k_1 f^{-1}_{\pm A_{p_1}X_{q_1}(-\nu H_2O)}\left(\frac{b+1}{a+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+b}} N_{H_2O} \qquad (7)$$

где $f_{\pm}$ соответственно равно

$$(f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{X,H} f^{\nu}_{H_2O})^{\frac{1}{p_1+q_1}} \quad \text{и} \quad (f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{X,H} f^{-\nu}_{H_2O})^{\frac{1}{p_1+q_1}},$$

Очевидно, что уравнениям (5.1), (5.2), (5.3) будут соответствовать уравнения (7.1), (7.2), (7.3).

б) Твердая фаза — двойная соль $A_p B_r X_q$

Исходя из равенства

$$N^p_{A,H} N^r_{B,H} N^q_{X,H} f^p_{A,H} f^r_{B,H} f^q_{X,H} = L_{p A_p B_r X_q}$$

мы получим путем преобразований, аналогичных прежним,

$$N_{X,H}=k f^{-1}_{\pm A_p B_r X_p} \frac{1}{a^{\frac{r}{10+q+r}}} \left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p+r}{p+q+r}}. \qquad (8)$$

в) Твердая фаза — смешанные кристаллы

1. Если из водного раствора взаимных пар кристаллизуются смешанные кристаллы солей $A_{p_1} X_q$ и $A_{p_1} Y_{q_1}$, то равновесия можно охарактеризовать равенствами (индекс (s) обозначает твердые фазы):

$$\mu_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}=\mu^0_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}+RT\ln N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)} f_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}=$$
$$=\mu_{A_{p_1}X_{q_1}}=\mu^0_A+RT\ln N^{p_1}_{A,H} f^{p_1}_{A,H}+\mu^0_X+RT\ln N^{q_1}_{X,H} f^{q_1}_{X,H}. \qquad (9)$$

Отсюда

$$\frac{N^{p_1}_{A,H} N^{q_1}_{X,H} f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{X,H}}{N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)} f_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}}=e^{\frac{\mu^0_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}-\mu^0_A-\mu^0_X}{RT}}. \qquad (10)$$

Очевидно, справедливо будет также и равенство

$$\frac{N^{p_1}_{A,H} N^{q_1}_{Y,H} f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{Y,H}}{N_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)} f_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)}}=e^{\frac{\mu^0_{A_{p_1}Y_{q_1}}-\mu^0_A-\mu^0_Y}{RT}} \qquad (11)$$

Правые части уравнений (10) и (11) имеют численные значения произведений растворимости, ибо при

$$N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}=1 \text{ и } N_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)}=1$$

левые части делаются соответственно равными

$$N^{p_1}_{A,H} N^{q_1}_{X,H} f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{X,H} \qquad (12)$$

и

$$N^{p_1}_{A,H} N^{q_1}_{Y,H} f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{Y,H}. \qquad (13)$$

Заменив правые части уравнений (10) и (11) произведениями растворимости и введя обозначения

$$f_1=\left(\frac{f_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}}{f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{X,H}}\right)^{\frac{1}{p_1+q_1}}, \quad f_2=\left(\frac{f_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)}}{f^{p_1}_{A,H} f^{q_1}_{Y,H}}\right)^{\frac{1}{p_1+q_1}}$$

$$k_1=\left(\frac{m_1}{n_1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}} L_{p_{A_{p_1}X_{q_1}}}^{\frac{1}{p_1+q_1}}, \quad k_2=\left(\frac{m_1}{n_1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^{\frac{q}{p_1+q_1}} L_{p_{A_{p_1}X_{q_1}}}^{\frac{1}{p_1+q_1}},$$

получим

$$N_{X,\,H}=k_1 f_1\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}} N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}^{\frac{1}{p_1+q_1}}=k_2 f_2 \frac{1}{b^{\frac{q_1}{p_1+q_1}}}\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}} N_{A_{p_1}Y_{q_1}}^{\frac{1}{p_1+q_1}}. \quad (13)$$

Так как

$$N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}+N_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)}=1$$

то из соотношения (13) получаем

$$N_{A_{p_1}X_{q_1}(s)}=\frac{1}{1+(k_3 f_3)^{p_1+q_1} b^{q_1}} \text{ и } N_{A_{p_1}Y_{q_1}(s)}=\frac{(k_3 f_3)^{p_1+q_1} b^{q_1}}{1+(k_3 f_3)^{p_1+q_1} b^{q_1}}, \quad (14)$$

где

$$k_3=\frac{k_1}{k_2} \text{ и } f_3=\frac{f_1}{f_2}.$$

Уравнения (13) и (14) дают окончательно

$$N_{X,\,H}=k_1 f_1\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{\frac{p_1}{p_1+q_1}}\left[\frac{1}{1+(k_3 f_3)^{p_1+q_1} b^{q_1}}\right]^{\frac{1}{p_1+q_1 f_1}}. \quad (15)$$

2. Если из раствора, содержащего взаимные пары, кристаллизуются смешанные кристаллы двойных солей $A_p B_r X_q$ и $A_p B_r Y_q$, то, введя аналогичные прежним обозначения k_1, k_2, k_3, f_1, f_2, f_3, мы аналогично п. 1 получим

$$N_{X,\,H}=k_1 f_1\left[\frac{(a+1)^{p+r}}{a^r (b+1)^{p+r}}\right]^{\frac{1}{p+q+r}} N_{A_p B_r X_q(s)}^{\frac{1}{p+q+r}}=$$

$$=k_2 f_2\left[\frac{(a+1)^{p+r}}{a^r b^q (b+1)^{p+r}}\right]^{\frac{1}{p+q+r}} N_{A_p B_r Y_q(s)}^{\frac{1}{p+q+r}}. \quad (16)$$

Отсюда

$$N_{A_p B_r X_q(s)}=\frac{1}{1+(k_3 f_3)^{p+q+r} b^q} \quad (17)$$

и окончательно

$$N_{X,\,H}=k_1 f_1\left[\frac{(a+1)^{p+r}}{a^r (b+1)^{p+r}}\right]^{\frac{1}{p+q+r}}\left[\frac{1}{1+(k_3 f_3)^{p+q+r} b^q}\right]^{\frac{1}{p+q+r}} \quad (18)$$

II. Эмпирические уравнения

Термодинамическими зависимостями (5), (7), (8), (15), (16), (17) и (18) оказалось возможным воспользоваться для нахождения эмпирических уравнений, описывающих поля кристаллизации различных твердых фаз. Эти эмпирические уравнения возникали как аналитические выражения кривых, абсциссы которых пропорциональны численным значениям множителей (x), содержащих a и b в перечисленных выше термодинамических зависимостях, ординаты — численным значениям $N_{X,\,H}$. Обработке были подвергнуты данные для водных систем

$2\,NaCl+MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4+MgCl_2$ [2],

$2\,NaNO_3+MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4+Mg(NO_3)_2$ [3],

$2\,KCl+MgBr_2 \rightleftarrows 2KBr+MgCl_2$ [4].

Выбор первых двух систем определялся тем, что они подробно изучены; третья система представляет интерес благодаря образованию смешанных кристаллов. Результаты обработки приведены в табл. 1, 7 и 15, содержащих все определения растворимости, отношения граммэквивалентов (графы *a* и *b*) и молярные доли одного из ионов, и в табл. 2—6, 8—14, 16, 17, для сравнения значений этих молярных долей с вычисленными с помощью эмпирических уравнений.

III. Водная система

$$2NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

$$a = \frac{N_{Na^+}}{2N_{Mg(H_2O)_6^{++}}}, \qquad b = \frac{N_{Cl^-}}{2N_{SO_4^{--}}}$$

Таблица 1

№ точек	Твердая фаза	Количество молей соли на 1000 молей H_2O: Na_2SO_4* Na_2Cl_2**	Na_2Cl_2* Mg_2SO_4**	$MgSO_4$* $MgCl_2$**	*a*	*b*	$N_{SO_4^{--}}$
1	$NaCl + Na_2SO_4$	12,4	50,9	—	∞	4,11	0,0100
2		7,0	48,6	8,1	6,86	3,22	0,0128
3	$NaCl + Na_2SO_4$ + астраханит	2,0	46,9	16,0	3,06	2,61	0,0159
4	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	26,9	31,4	—	∞	1,17	0,0221
5		23,1	30,2	5,7	7,35	1,05	0,0248
6		19,8	30,1	12,1	4,12	0,943	0,0282
7	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + + астраханит	16,6	30,4	17,2	2,73	0,900	0,0307
8	Na_2SO_4	21,0	35,3	14,7	11,98	1,374	0,0217
9		11,0	41,5	11,8	4,45	1,82	0,0198
10		35,8	—	36,2	0,989	0	0,0748
11	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + астраханит	31,3	11,8	25,0	1,72	0,210	0,0541
12		25,6	20,8	20,2	2,30	0,454	0,0424
13		24,3	22,6	19,3	2,43	0,518	0,0402
14		20,1	25,4	18,1	2,51	0,665	0,0350
15		18,6	28,5	17,7	2,66	0,807	0,0321
16		18,6	28,7	16,9	2,80	0,809	0,0322
17	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + + астраханит	16,6	30,4	17,2	2,73	0,900	0,0307
18	Na_2SO_4 + астраханит	9,7	39,7	15,6	3,17	1,57	0,0225
19	Na_2SO_4 + астраханит + + NaCl	2,5	46,8	15,9	3,10	2,54	0,0163
20		2,0	46,9	16,0	3,06	2,61	0,0159
21	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + астраханит	28,1	—	45,3	0,617	0	0,0813
22		18,3	8,2	44,2	0,600	0,131	0,0686
23		8,9	14,2	45,1	0,512	0,263	0,0593
24		19,7	39,8	3,8	0,439	0,590	0,0438
25		18,1	38,6	4,5	0,420	0,545	0,0427
26	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + астраханит	19,8	22,2	21,9	0,449	1,88	0,0240
27		12,9	18,4	38,3	0,228	2,78	0,0211
28	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + астраханит + NaCl	11,4	16,2	44,8	0,187	3,47	0,0191
29	Астраханит + NaCl	26,6	15,3	24,2	0,673	3,32	0,0157
30		31,9	15,0	17,6	0,979	3,30	0,0148
31		32,1	15,7	17,4	0,970	3,15	0,0155
32		36,1	16,0	13,1	1,24	3,08	0,0154
33		43,6	16,9	4,1	2,08	2,82	0,0154
34	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + NaCl	17,1	16,2	35,6	0,330	3,25	0,0181
35		16,4	16,1	37,4	0,307	3,42	0,0181
36		12,4	17,0	44,2	0,203	3,33	0,0200
37		8,8	13,8	53,6	0,131	4,52	0,0169
38	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + NaCl + + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	2,3	9,8	77,7	0,026	8,16	0,0133
39		2,5	9,8	76,1	0,029	8,02	0,0132
40	$MgSO_4$ + NaCl + NaCl + + $MgCl_2 6H_2O$	1,1	9,5	101,0	0,0099	10,75	0,0143

Примечание: * до точки 23 включительно; ** от точки 24.

Таблица 2

Поле астраханита [8]

$$x = \left[\frac{\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^3}{a^2}\right]^{1/5}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}01945\, x^{2{,}76} + 0{,}0092$$

Точки	3	7	10	11	12
x	0,686	1,017	1,517	1,308	1,172
$N_{SO_4^{--}}$	0,0159	0,0307	0,0748	0,0541	0,0424
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0165	0,0296	0,0706	0,0500	0,0393

Точки	13	14	15	16	17
x	1,143	1,083	1,033	1,034	1,017
$N_{SO_4^{--}}$	0,0402	0,0350	0,0321	0,0322	0,0307
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0373	0,0335	0,0305	0,0308	0,0296

Точки	18	19	20	21	22
x	0,843	0,694	0,686	1,695	1,512
$N_{SO_4^{--}}$	0,0225	0,0163	0,0159	0,0813	0,0686
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0214	0,0163	0,0161	0,0830	0,0702

Точки	23	24	25	26	27
x	1,456	1,31	1,324	0,912	0,921
$N_{SO_4^{--}}$	0,0593	0,0438	0,0427	0,0240	0,0211
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0593	0,0502	0,0514	0,0243	0,0247

Точки	28	29	30	31	32	33
x	0,883	0,694	0,631	0,647	0,640	0,654
$N_{SO_4^{--}}$	0,0191	0,0157	0,0148	0,0155	0,0154	0,0151
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0230	0,0163	0,0147	0,0151	0,0149	0,0151

Примечание. Здесь и далее номера в скобках (рядом с названием поля) указывают термодинамические зависимости, определяющие $N_{X,H}$ как функцию a и b.

Таблица 3

Поле тенардита (5.1)

$$x=\left[\frac{1+a}{a\,(1+b)}\right]^{2/3};\quad N_{SO_4^{--}}=0{,}0360\,x-0{,}002$$

Точки	1	2	3	4	5	6
x	0,337	0,419	0,513	0,597	0,663	0,742
$N_{SO_4^{--}}$	0,0100	0,0128	0,0159	0,0221	0,248	0,0282
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0101	0,0131	0,0165	0,0195	0,0219	0,0247
Точки	**7; 17**	**8**	**9**	**18**	**19**	**20**
x	0,803	0,592	0,573	0,640	0,518	0,513
$N_{SO_4^{--}}$	0,0307	0,0217	0,0198	0,0225	0,0163	0,0159
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0269	0,0193	0,0187	0,0210	0,0167	0,0165

Таблица 4

Поле мирабилита (5.1)

$$x=\left[\frac{1+a}{a\,(1+b)}\right]^{2/3};\quad N_{SO_4^{--}}=0{,}0536\,x-0{,}011$$

Точки	7; 17	10	11	12	13	14	15	16
x	0,803	1,594	1,22	0,991	0,953	0,825	0,804	0,828
$N_{SO_4^{--}}$	0,0307	0,0748	0,0541	0,0424	0,0402	0,0350	0,0321	0,0322
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0320	0,0744	0,0544	0,0421	0,0401	0,0332	0,0338	0,0334

Таблица 5

Поле эпсомита (5)

$$x=\left[\frac{a+1}{b+1}\right]^{1/2};\quad N_{SO_4^{--}}=0{,}03926\,x^{3{,}12}+0{,}015$$

Точки	21	22	23	24	25	26	27
x	1,25	1,19	1,09	0,948	0,946	0,712	0,569
$N_{SO_4^{--}}$	0,0813	0,0686	0,0593	0,0438	0,0427	0,0240	0,0211
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0845	0,0613	0,0580	0,0433	0,0427	0,0263	0,0207
Точки	**28**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**
x	0,515	0,534	0,592	0,527	0,452	0,332	0,323
$N_{SO_4^{--}}$	0.0191	0,0181	0,0181	0,0200	0,0169	0,0133	0,0132
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0191	0,0208	0,0213	0,0195	0,0178	0,0163	0,0160

Таблица 6

Поле хлористого натрия (5.3)

$$x=\left[\frac{a+1}{ab\ (b+1)}\right]^{1/2};\quad N_{SO_4^{--}}=0{,}0251\ x^{1/2}$$

Точки	1	2	3	19	20	28
x	0,278	0,291	0,376	0,383	0,376	0,410
$N_{SO_4^{--}}$	0,0100	0,0128	0,0159	0,0163	0,0159	0,0191
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0117	0,0136	0,0154	0,0156	0,0154	0,0161
Точки	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**	**34**
x	0,417	0,377	0,394	0,369	0,379	0,540
$N_{SO_4^{--}}$	0,0157	0,0148	0,0155	0,0154	0,0154	0,0181
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0162	0,0154	0,0158	0,0155	0,0155	0,0185
Точки	**35**	**36**	**37***	**38***	**39***	**40***
x	0,532	0,641	0,633	0,730	0,699	0,901
$N_{SO_4^{--}}$	0,0181	0,0200	0,0169	0,0133	0,0132	0,0143
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0183	0,0201	0,0200	0,0215	0,0210	0,0288

* В точках 37, 38, 39 и 40 a очень мало (см. табл. 1) и неточности его значения должны заметно отражаться на значениях x.

IV. Водная система (табл. 7—14)

$$2NaNO_3+MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4+Mg(NO_3)_2$$

$$a=\frac{N_{Na^+}}{2N_{Mg(H_2O)_6^{++}}};\quad b=\frac{N_{NO_3^-}}{2N_{SO_4^{--}}}$$

Таблица 7

Точки	Твердые фазы	Весовые проценты NO_3^-	SO_4^{--}	Mg^{++}	Na^+	a	b	$N_{SO_4^{--}}$
1	$MgSO_4\cdot7H_2O+Mg(NO_3)_2\cdot6H_2O$	33,27	2,27	7,10	—	0	11,41	3,0100
2		33,94	2,14	6,96	0,44	0,0333	12,29	0,0096
3		34,01	2,14	6,86	0,65	0,050	12,34	0,0096
4		34,79	2,07	6,73	1,15	0,091	12,74	0,0095
5		34,94	2,08	6,38	1,88	0,155	13,06	0,0090
6	$MgSO_4\cdot7H_2O+NaNO_3+$ $+Mg(NO_3)_2 6P_2O$	35,05	1,94	6,18	2,25	0,193	14,09	0,0083

Таблица 7 (продолжение)

Точки	Твердые фазы	Весовые проценты				a	b	$N_{SO_4^{--}}$
		NO_3^-	SO_4^{--}	Mg^{++}	Na^+			
7	$NaNO_3+MgSO_4\cdot 7H_2O+$ +астраханит	28,65	4,52	2,84	7,40	1,376	4,892	0,0139
8	$NaNO_3+MgSO_4\cdot 7H_2O$	29,26	4,20	3,13	6,96	1,175	5,586	0,0128
9		29,43	3,79	3,28	6,54	1,055	6,000	0,0120
10		29,49	3,72	3,42	6,25	0,968	6,136	0,0119
11		31,05	2,87	4,46	4,47	0,528	8,155	0,0103
12		31,80	2,61	4,77	4,02	0,446	9,470	0,0094
13		32,47	2,45	5,09	3,59	0,373	10,33	0,0091
14	$NaNO_3+MgSO_4\cdot 7H_2O$ . . .	34,60	2,23	5,72	3,07	0,284	11,98	0,0091
15	$NaNO_3+MgSO_4\cdot 7H_2O+$ $+Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	35,05	1,94	6,18	2,25	0,193	14,09	0,0082
16	Астраханит$+Na_2SO_4\cdot 10H_2O$	—	25,18	3,21	5,98	0,985	—	0,0665
17		1,78	23,68	2,96	6,39	1,142	0,0583	0,0692
18		3,85	21,69	2,41	7,25	1,484	0,1375	0,0610
19		6,97	19,16	1,92	8,12	2,236	0,282	0,0522
20		7,06	19,04	1,90	8,13	2,265	0,287	0,0519
21		7,89	18,69	1,77	8,52	2,545	0,327	0,0508
22		7,75	18,48	1,07	8,56	2,712	0,325	0,0497
23		9,79	17,90	1,61	8,80	2,89	0,424	0,0493
24		9,75	16,80	1,51	9,05	3,17	0,450	0,0448
25		10,01	16,71	1,40	9,09	3,43	0,465	0,0443
26	Астраханит$+Na_2SO_4\cdot$ $10H_2O+Na_2SO_4$	11,51	16,06	1,19	9,72	4,32	0,555	0,0415
27	Астраханит+дарапскит+ $+Na_2SO_4$	16,00	12,58	1,12	9,99	4,72	0,985	0,0339
28	Астраханит+дарапскит	18,13	11,51	1,12	10,10	4,78	1,22	0,0307
29		19,61	9,63	1,07	9,91	4,81	1,57	0,0256
30		20,96	9,24	1,11	10,11	4,82	1,76	0,0247
31		22,73	7,90	1,04	10,24	5,21	2,23	0,0211
32		24,13	7,13	1,01	10,46	5,48	2,63	0,0190
33		25,99	5,54	0,98	10,53	5,68	3,64	0,0148
34	Астраханит+дарапскит+ $+NaNO_3$	30,46	3,96	0,96	11,39	6,27	5,96	0,0109
35	Астраханит$+NaNO_3$	29,78	3,81	1,53	9,88	3,305	6,065	0,0108
36		29,27	4,08	2,37	8,34	1,855	5,58	0,01216
37	Астраханит$+NaNO_3+$ $+MgSO_4\cdot 7H_2O$	28,65	4,52	2,84	7,40	1,376	4,892	0,0139
38	Астраханит$+MgSO_4\cdot 7H_2O$	26,86	5,37	2,84	7,16	1,333	3,896	0,0163
39		26,89	5,51	2,84	7,25	1,350	3,977	0,0160
40		19,40	9,99	3,03	6,26	1,076	1,502	0,0301
41		18,48	10,50	3,04	6,14	1,068	1,362	0,0314
42		13,09	14,31	3,41	5,27	0,817	0,710	0,0434
43		12,41	14,66	3,44	5,10	0,784	0,654	0,0445
44		10,79	16,29	3,48	5,23	0,795	0,513	0,0496

Таблица 7 (продолжение)

Точки	Твердые фазы	Весовые проценты				a	b	$N_{SO_4^{--}}$
		NO_3^-	SO_4^{--}	Mg^{++}	Na^+			
45	Астраханит + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10,52	16,26	3,49	5,08	0,807	0,502	0,0485
46		8,57	17,37	3,56	4,74	0,704	0,332	0,0525
47		7,31	18,78	3,79	4,52	0,617	0,301	0,0579
48		6,22	20,03	3,91	4,50	0,608	0,241	0,0626
49		4,34	21,61	3,97	4,44	0,591	0,155	0,0679
50		4,08	21,72	4,00	4,33	0,572	0,145	0,0682
51		—	28,75	4,35	4,04	0,491	0	0,0869
52	$NaNO_3$ + дарапскит	32,97	2,09	—	13,23	0	12,50	0,00544
53		32,20	2,83	0,43	12,48	15,35	8,81	0,00757
54		31,28	3,14	0,63	11,91	10,00	7,72	0,00845
55		31,00	3,56	0,75	11,79	8,31	6,75	0,0096
56	Na_2SO_4 + дарапскит	18,99	9,45	—	11,56	∞	1,56	0,0232
57		18,56	9,90	0,26	11,15	22,67	1,45	0,0248
58		17,71	10,92	0,57	10,71	9,93	1,25	0,0278
59		17,66	11,14	0,74	10,49	7,67	1,22	0,0287
60	Na_2SO_4 + дарапскит + астраханит	16,00	12,58	1,12	9,99	4,72	0,98	0,0339
61	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	17,83	10,04	—	11,42	∞	1,376	0,0242
62		16,08	11,66	0,35	10,90	16,47	1,07	0,0291
63		15,65	12,28	0,46	10,80	12,41	1,987	0,0312
64		15,51	12,59	0,54	10,75	10,60	0,954	0,0319
65		14,94	12,23	0,67	10,59	8,36	0,946	0,0310
66		12,62	15,24	1,03	10,05	5,16	0,642	0,0399
67	$Na_2SO_4 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + астраханит	11,51	16,06	1,19	9,72	4,32	0,553	0,0426
68	$NaNO_3 + Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	38,53	—	6,23	2,51	0,213	∞	0
69		36,62	1,37	6,35	2,24	0,191	20,70	0,0066

Таблица 8

Поле астраханита (8)

$$x = \left[\frac{\left(\frac{a+1}{b+1}\right)^3}{a^2}\right]^{1/3}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}02884\,x^2 + 0{,}006$$

Точки	7	16	17	18	19	20	21
x	0,510	1,51	1,48	1,36	1,26	1,26	1,24
$N_{SO_4^{--}}$	0,0139	0,0665	0,0692	0,0610	0,0522	0,0519	0,0508
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0135	0,0718	0,0692	0,0593	0,0518	0,0518	0,0503

Точки	22	23	24	25	26	27	28
x	1,25	1,20	1,19	1,19	1,16	1,07	0,928
$N_{SO_4^{--}}$	0,0497	0,0493	0,0448	0,0443	0,0415	0,0339	0,0307
$N_{SO_4^{--}}$ выч.	0,0511	0,0475	0,0468	000468	0,0448	0,0390	0,0305

Продолжение табл. 8.

Точки	29	30	31	32	33	34	35
x	0,871	0,834	0,769	0,717	0,621	0,492	0,461
$N_{SO_4^{--}}$	0,0256	0,0247	0,0211	0,0190	0,0148	0,0109	0,0108
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0279	0,0261	0,0231	0,0208	0,0171	0,0129	0,0126

Точки	36	37	38	39	40	41	42
x	0,473	0,510	0,570	0,566	0,868	0,900	1,121
$N_{SO_4^{--}}$	0,0122	0,0169	0,0163	0,0160	0,0301	0,0314	0,0434
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0124	0,0132	0,0154	0,0156	0,0277	0,0295	0,0422

Точки	43	44	45	46	47	48	49	50	51	60
x	1,17	1,21	1,22	1,31	1,38	1,44	1,50	1,51	1,61	1,07
$N_{SO_4^{--}}$	0,0445	0,0496	0,0485	0,0525	0,0579	0,0626	0,0679	0,0682	0,0869	0,0339
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0455	0,0482	0,0489	0,0555	0,0609	0,0658	0,0709	0,0718	0,0807	0,0390

Таблица 9

Поле эпсомита (5)

$$x = \left(\frac{a+1}{b+1}\right)^{1/2}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}0309\, x^{3,91} + 0{,}009$$

Точки	1	3	3	4	5	6	7
x	0,284	0,279	0,280	0,282	0,287	0 281	0,635
$N_{SO_4^{--}}$	0,0103	0,0096	0,0096	0,0095	0,0090	0,0083	0,0139
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0092	0,0092	0,0092	0,0092	0,0092	0,0092	0,0142

Точки	8	9	10	11	12	13	14
x	0,575	0,542	0,525	0,409	0,376	0,348	0,280
$N_{SO_4^{--}}$	0,0128	0,0120	0,0119	0,0103	0,0094	0,0091	0,0091
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0125	0,0118	0,0114	0,0099	0,0097	0,0095	0,0092

Точки	15	37	38	39	40	41	42
x	0,281	0,63	0,69	0,69	0,91	0,95	1,03
$N_{SO_4^{--}}$	0,0082	0,0139	0,0163	0,0160	0,0301	0,0314	0,0434
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0092	0,0142	0,0162	0,0162	0,0303	0,0340	0,0437

Точки	43	44	45	46	47	48	49	50	51
x	1,04	1,09	1,10	1,11	1,12	1,14	1,17	1,17	1,22
$N_{SO_4^{--}}$	0,0445	0,0496	0,0485	0,0525	0,0579	0,0626	0.0679	0,0682	0,0869
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0464	0,0520	0,0540	0,0550	0,0571	0,0618	0,0661	0,0661	0,0763

Таблица 10

Поле $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5.2)

$$x = \left[\frac{a+1}{b^2(b+1)}\right]^{1/3}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}122\,x$$

Точки	1	2	3	4	5	6:7	68	69
x	0,0852	0,0801	0,0803	0,0784	0,0784	0,0736	0,0	0,0504
$N_{SO_4^{--}}$	0,0103	0,0096	0,0096	0,0095	0,0090	0,0083	0,0	0,0065
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,00982	0,00978	0,0098	0,00957	0,00957	0,00897	0,0	0,00615

Таблица 11

Поле $NaNO_3$ (5.3)

$$x = \left[\frac{a+1}{ab(b+1)}\right]^{1/2} \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}05883\,x$$

Точки	6; 15	7; 37	8	9	10	11	12	13	14
x	0,1704	0,2448	0,2243	0,2138	0,2154	0,1946	0,1809	0,1773	0,1706
$N_{SO_4^{--}}$	0,0083	0,0139	0,0128	0,0120	0,0119	0,0103	0,0094	0,0091	0,0091
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0100	0,0144	0,0132	0,0126	0,0127	0,0114	0,0106	0,0104	0,0100

Точки	34	35	36	52	53	54	55	68	69
x	0,1673	0,1753	0,2048	0,0770	0,1110	0,1278	0,1463	0	0,1178
$N_{SO_4^{--}}$	0,0109	0,0108	0,0122	0,00544	0,00757	0,00845	0,00967	0	0,0066
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0098	0,0103	0,0120	0,00453	0,0065	0,0075	0,0086	0	0,0069

Таблица 12

Поле тенардита (5.1)

$$x = \left[\frac{a+1}{a(b+1)}\right]^{2/3}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}048\,x$$

Точки	56	57	58	59	60	61
x	0,534	0,566	0,621	0,638	0,721	0,562
$N_{SO_4^{--}}$	0,0232	0,0248	0,0278	0,0287	0,0339	0,0242
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0257	0,0272	0,0299	0,0307	0,0347	0,0270

Точки	62	63	64	65	66	67
x	0,640	0,666	0,680	0,692	0,809	0,857
$N_{SO_4^{--}}$	0,0291	0,0312	0,0319	0,0310	0,0399	0,0426
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0308	0,0320	0,0327	0,0333	0,0389	0,0412

Таблица 13

Поле мирабилита $Na_2SO_4 10H_2O$ (5.1)

$$x = \left[\frac{a+1}{a(b+1)}\right]^{2/2}; \quad N_{SO_4^{--}} = 0{,}04877\,x$$

Точки	16	17	18	19	20	21
x	1,595	1,464	1,294	1,106	1,079	1,049
$N_{SO_4^{--}}$	0,0665	0,0692	0,0610	0,0522	0,0519	0,0508
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0773	0,0710	0,0627	0,0536	0,0523	0,0508

Продолжение табл. 13

Точки	22	23	24	25	26	61
x	1,022	0,963	0,937	0,919	0,856	0,562
$N_{SO_4^{--}}$	0,0497	0,0493	0,0448	0,0443	0,0415	0,0242
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0495	0,0467	0,0454	0,0445	0,0415	0,0272

Точки	62	63	64	65	66	67
x	0,640	0,666	0,680	0,692	0 809	0,857
$N_{SO_4^{--}}$	0,0291	0,0312	0,0319	0,0310	0,0399	0,0426
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0310	0,0323	0,0330	0,0335	0,0392	0,0415

Таблица 14

Поле дараскита (Na_2SO_4 $NaNO_3H_2O$)

$$x = \left[\frac{(a+1)^3}{a^3 b\,(b+1)^3}\right]^{1/5} \qquad N_{SO_4^{--}} = 0{,}0456\,x$$

Точки	27; 60	28	29	30	31	32	33	34
x	0,746	0,667	0,576	0,544	0,468	0,420	0,339	0,230
$N_{SO_4^{--}}$	0,0332	0,0307	0,0256	0,0247	0,0211	0,0190	0,0148	0,0109
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,0340	0,0304	0,0262	0,0248	0,0213	0,0191	0,0154	0,0105

Точки	52	53	54	55	56	57	58	59
x	0,127	0,171	0,192	0,214	0,521	0,556	0,631	0,641
$N_{SO_4^{--}}$	0,00544	0,00757	0,00845	0,0096	0,0232	0,0248	0,0278	0,0287
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,00579	0,00779	0,00875	0,00976	0,0238	0,0254	0,0288	0,0292

V. Водная система

$$2KCl + MgBr_2 \rightleftarrows 2KBr + MgCl_2$$

$$a = \frac{2N_{Mg(H_2O)_6^{++}}}{N_{K^+}}, \qquad b = \frac{N_{Br^-}}{N_{Cl^-}}$$

Данные приведены в табл. 15, 16, 17,

Таблица 15

Точки	Твердые фазы	На 1000 молей H_2O молей			a	b	N_{Cl^-}
		K_2Br_2	$MgBr_2$	$MgCl_2$			
1	Смешанные кристаллы KCl и KBr и хлор- и бромкарналлитов	7,62	76,23	1,99	10,54	42,14	0,0050
2		11,93	47,72	32,97	6,76	1,85	0,0819
3		12,00	35,0	44,0	6,58	1,07	0,109
4		12,00	25,56	51,42	6,42	0,73	0,126
5		11,91	18,15	58,71	6,45	0,514	0,143
6		11,36	7,00	66,54	6,47	0,275	0,161
7		10,95	3,20	71,03	6,78	0,199	0,173

Таблица 16

Поле кристаллизации смешанных кристаллов KCl и KBr (15)

$$x = \left[\left(\frac{x+1}{b+1}\right)\left(\frac{1}{1+k_3^{\rho}}\right)\right]^{1/2}; \quad k_3 = \sqrt{\frac{L_{p'\,\mathrm{KCl}}}{L_{p'\,\mathrm{KBr}}}} = \sqrt{\frac{7,3\cdot 10^{-1}}{8,45\cdot 10^{-1}}} = 0,935;$$

$$N_{\mathrm{Cl}^-} = \frac{x}{12,33+0,65\,x}$$

Точки	1	2	3	4	5	6	7
x	0,0841	1,02	1,376	1,619	1,843	2,174	2,35
$N_{SO_4^{--}}$	0,005	0,0819	0,109	0,126	0,143	0,161	0,173
$N_{SO_4^{--}}$, выч.	0,006	0,0743	0,101	0,119	0,136	0,160	0,173

* $L'_{p\mathrm{KCl}}$ и $L'_{p\mathrm{KBr}}$ — ионные произведения KCl и KBr в их насыщенных растворах в чистой воде (Справочник физич., химич. и технологич. величин, VI, 370)

Таблица 17

Поле кристаллизации смешанных кристаллов хлор- и бромкарналлитов (18)

$k\,[\mathrm{Mg}\,(\mathrm{H_2O})_6]\,\mathrm{Cl_3} - p = 1,\ r = 1,\ q = 3$

$$x = \left[\frac{a+1}{a\,(b+1)^2}\right]^{1/5}\left(\frac{1}{1+k_3^5\,b^3}\right)^{1/5} = \left[\frac{a+1}{a\,(b+1)^2}\right]^{1/5}\left(\frac{1}{1+0,193\,b^3}\right)^{1/5};\ *$$

$$N_{\mathrm{Cl}^-} = -0,1565\,x - 0,05$$

Точки	1	2	3	4	5	6	7
x	0,054	0,881	1,107	1,215	1,29	1,394	1,440
N_{Cl^-}	0,005	0,0819	0,109	0,126	0,143	0,161	0,173
N_{Cl^-}, выч.	(—0,042)	0,0850	0,119	0,137	0,149	0,165	0,173

* Для нахождения численного значения k_3^5 мы воспользовались табл. 6 из работы В. А. Николаева [4], в которой для точки 2 нашей табл. 15 указывается состав твердой фазы: 55% бромкарналлита, 45% хлоркарналлита; отсюда, согласно (14)

$$N_{\text{хлоркарналл.}\,(s)} = 0,45 \approx \frac{1}{1+k_3^5\,b^3} = \frac{1}{1+k_3^5\,1,85^3}; \qquad k_3^5 = 0,193;$$

f_3 — отношение коэффициентов активностей хлор- и бромкарналлитов принимается при этом вычислении близким к единице.

Таблица 18

Твердая фаза	Молей на 1000 молей воды			a	b	x	N_{SO_4}	
	воды						найд.	выч.
	Na_2SO_4	Na_2Cl_2	$MgCl_2$					
Na_2SO_4	25,8	26,95	5,097	5,29	1,24	0,656	0,0221	0,0216
	21,95	33,75	6,319	5,27	1,81	0,564	0,0186	0,01[illegible]3
	15,35	39,12	3,263	11,99	2,76	0,436	0,0129	0,0137
	21,67	33,165	3,078	18,24	1,67	0,539	0,01[illegible]2	0,01[illegible]4
	26,92	29,52	11,67	4,84	1,54	0,609	0,0230	0,0199
	21,76	27,56	10,62	3,72	1,74	9,559	0,0192	0,0192

Таблица 19

Точка IX водной системы взаимных пар 2 $NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2$

Исследователи		Молей соли на 1000 молей воды			a	b	x_1	x_2	x_3	N_{SO_4}, найденные	N_{SO_4}, вычисленное по уравнениям для полей		
		Na_2Cl_2	$MgSO_4$	$MgCl_2$							хлористого натрия	эпсомита	астраханита
Вант Гофф	(1905)	26,0	34,0	7,0	0,679	0,975	1,133	0,922	1,059	0,0359	0,0267	0,0455	0,0273
Д'Анс	(1915)	17,3	17,3	45,9	0,274	3,654	0,523	0,523	0,772	0,0201	0,0182	0,0202	0,0187
Курнаков и Жемчужный	(1917)	22,0	15,1	30,2	0,484	3,46	0,451	0,577	0,691	0,0161	0,0169	0,0221	0,0162
Такегами	(1920)	27,0	36,0	8,4	0,608	0,981	1,165	0,901	0,891	0,0401	0,0271	0,0433	0,0233
Блэздэль	(1919)	18,0	15,1	38,7	0,335	3,74	0,474	0,531	0,724	0,0169	0,0173	0,0205	0,0172
Курнаков и Опыхтина	(1928)	11,4	16,2	44,8	0,187	3,47	0,410	0,515	0,883	0,0191	0,0161	0,0191	0,0230

VI. Поля кристаллизации

В предшествующем изложении эмпирические уравнения

$$N_{X,\,H} = \varphi(x)$$

рассматривались как уравнения полей кристаллизации: очевидно, если все точки на линиях многоугольника, ограничивающего, например, поле астраханита, отвечают численному равенству двух функций, из которых одна имеет один и тот же вид при любом смежном поле, то эта последняя функция является выражением численных значений всех ординат

$$y = N_{SO_4^{--},\,H} = \varphi(x) = f(a, b),$$

охватываемых полем астраханита; иными словами, эта функция и есть уравнение самого поля. Это положение экспериментально подтверждается точками *8* и *9* табл. 1, соответствующими растворам, находящимся в равновесии только с одной солью — тенардитом. В табл. 3 для этих точек показаны значения $N_{SO_4^{--},\,H}$, вычисленные с помощью того же уравнения, которое было найдено для точек на контуре поля, и мы видим, что для точек *8* и *9* расхождения экспериментально найденных значений и вычисленных — того же порядка, как для точек контура. В дополнение было проведено* несколько определений растворимости Na_2SO_4; результаты, приведенные в табл. 18, подтверждают сделанный выше вывод.

Следовательно, изучение равновесий систем «взаимные пары — вода» может осуществляться не только путем нахождения точек на линиях кристаллизации двух солей и точек пересечения этих линий, но и путем менее сложных определений растворимости отдельных солей, иначе говоря, путем нахождения точек, лежащих внутри многоугольников, ограничивающих поля кристаллизации; этот путь будет приводить к нахождению уравнений полей кристаллизации, а линии горизонтальных проекций возникнут в результате совместного решения (аналитического или графического) этих уравнений.

Уравнения полей кристаллизации дадут возможность построения пространственных моделей изотерм и различных их разрезов, в частности, вертикальных проекций, отвечающих линиям горизонтальных проекций Ле-Шателье-Енеке, необходимых для суждения о ходе кристаллизации при изотермическом испарении.

Нахождение уравнений полей кристаллизации устранит неопределенность в отношении достаточного количества наблюдений, всегда заставлявшую экспериментально находить очень большое число точек: выведенные с помощью небольшого числа далеко отстоящих точек и подтвердившиеся дополнительными определениями уравнения будут достаточно надежными основаниями для суждения о всей совокупности равновесий.

Иллюстрацией как неопределенности, существовавшей в отношении достаточного числа и достоверности наблюдений, так и того значения, которое может получить введение, в качестве метода исследования, нахождения уравнений полей кристаллизации, может служить точка *IX* [2] водной системы взаимных пар:

$$2\ NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2$$

В этой точке при 25° твердыми фазами будут NaCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и астраханит. Курнаков совместно с Жемчужным, позже совместно с Опыхтиной, а ранее вант Гофф и Д'Анс, Блэздэль и Такегами изучали эту точку и получали разноречивые результаты. Эти результаты приводит Курнаков в табл. 10 своей работы и, указывая на трудности достижения равновесия, считает полученные им совместно с М. Опыхтиной данные, приближающиеся к данным Д'Анса, наиболее вероятными.

*Совместно с М. Г. Лубянской.

Очевидно, что окончательное решение вопроса об истинном составе раствора, находящегося в равновесии с тремя солями $NaCl$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и астраханитом, определяется выполнением условия

$$N_{SO_4^{--}, \text{н}} = 0{,}0251x_1^{0,5} = 0{,}03926x_2^{3,12} = 0{,}01945x_3^{2,76} + 0{,}0092 \ *,$$

т. е. равенства экспериментального значения $N_{SO_4^{--}, \text{н}}$ значениям $N_{SO_4^{--}}$, вычисленным с помощью эмпирических уравнений, найденных нами для полей хлористого натрия (табл. 6), эпсомита (табл. 5) и астраханита (табл. 2).

В соответствии с этим были сделаны пересчеты (табл. 19) приведенных Курнаковым данных. Мы видим, что только данные Д'Анса удовлетворяют требованию равенства значения $N_{SO_4^{--}\text{н}}$ вычисленным с помощью трех уравнений полей кристаллизации, и можем утверждать, что состав точки IX, весьма точно установлен Д'Ансом; к его данным приближаются данные Курнакова и Опыхтиной и Блэздэля, данные вант Гоффа и Такегами неверны.

Выводы

1. Пользуясь приведенными концентрациями

$$a = \frac{m_2 N_B}{m_1 N_A} \quad \text{и} \quad b = \frac{n_2 N_Y}{n_1 N_X},$$

где N_A, N_B, N_X, N_Y, m_1, m_2, n_1, n_2, — молярные доли и числа зарядов ионов A, B, X, и Y в водных растворах взаимных пар, можно вывести термодинамические зависимости вида

$$N_{X, \text{н}} = k\varphi(f_i)_x,$$

где $\varphi(f_i)$ — функция коэффициентов активностей; x — определенная, зависящая от природы твердой фазы (чистая соль, смешанные кристаллы, двойная соль) функция приведенных концентраций.

2. Строя, на основании определений растворимости кривые

$$y = N_{X, \text{н}} = \varphi_1(x)$$

и находя затем их аналитические выражения (эмпирические уравнения), можно конструировать пространственные модели изотерм систем «взаимные пары — вода» и вычерчивать их горизонтальные и вертикальные проекции.

3. Метод построения проекций, указанный в п. 2 и основанный на определениях растворимости единичных твердых фаз, более прост и легче контролируется, чем до сих пор применявшийся метод нахождения точек, лежащих на пересечениях двух и трех полей кристаллизации и требующий достижения равновесий в присутствии двух и трех твердых фаз.

4. Положения пп. 2 и 3 подтверждаются данными для водных систем взаимных пар:

$$2\,NaCl + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + MgCl_2,$$
$$2\,NaNO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + Mg(NO_3)_2,$$
$$2\,KCl + MgBr_2 \rightleftarrows 2KBr + MgCl_2.$$

Академия наук Уз. ССР
Химический институт
Среднеазиатский государственный университет
Ташкент

Поступила
27. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Познер, Журн. физ. хим. (печ.).
2. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, II, 514, Л. — М., 1939.
3. A. Benrath, Z. anorg. Chemie 170, 257, 1928.
4. В. И. Николаев, Изв. ин-та физ.-хим. анализа VII, 135, 1935.

* Здесь при x введены индексы 1, 2 и 3, ввиду их различий как функций a и b

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $K_4Me(CN)_6 \cdot 3H_2O$(Me=Fe, Ru)$_2$

В. А. Поспелов и Г. С. Жданов

Рентгенографическое исследование желтой кровяной соли [1] установило наличие кристаллов моноклинной и тетрагональной симметрии. Элементарные ячейки и пространственные группы моноклинных кристаллов были определены на изоморфных солях железа и рутения [2], а тетрагонального кристалла —на желтой кровяной соли [3].

Структуры этих комплексных соединений были расшифрованы по двухмерным проекциям функции Паттерсона с использованием метода тяжелого атома. На проекциях (100) и (001) моноклинного кристалла соли рутения были выявлены максимумы, отвечающие не только тяжелым атомам Ru—Ru, Ru—K, но и легким атомом Ru—C, Ru—N, а также максимумы K—K. Исходя из положения максимумов функции Паттерсона, удалось разработать почти однозначный метод определения координат атомов. Найденная модель структуры была подтверждена построением двухмерных проекций электронной плотности, на которых были разрешены все атомы. Положения максимумов на проекциях электронной плотности хорошо согласуются с положениями максимумов на проекциях функции Паттерсона. Координаты атомов в структуре моноклинного кристалла (пространственная группа C_{2h}^6 —$C2|c$) приведены в табл.1.

Таблица 1

Атом	Комплекс	x	y	z	Атом	Комплекс	x	y	z
4 Ru(Fe)	4 e	.00	.178	.25	8 N_{II}	8 f	$.31_3$	.178	$.35_2$
8 K_I	8 f	$.19_4$	$.14_1$	$.65_6$	8 H_2O_I	8 f	.25	.00	.00
8 K_{II}	8 f	$.40_6$	$.14_1$	$.05_4$	4 C_{III}	4 e	.00	$.06_4$	.25
8 C_I	8 f	$.06_4$	.178	$.05_5$	4 C_{IV}	4 e	.00	$.29_2$	.25
8 C_{II}	8 f	$.19_5$	.178	$.31_4$	4 N_{III}	4 e	.00	$.99_5$	.25
8 N_I	8 f	$.10_2$	.178	93_7	4 N_{IV}	4 e	.00	$.36_1$	.25

Коэффициенты атомов тетрагонального кристалла находим преобразованием координат атомов моноклинной структуры. Например, для атомов металлов (пространственная группа C_{4h}^6 —$J4_1|a$) получаем координаты, приведенные в табл. № 2.

Исследуемые комплексные цианиды являются сложными кристаллами. Моноклинный кристалл представляет собой двухслойную упаковку со сдвигом пачек на $^1/_2a+^1/_2b$ (или поворотом на 180°). Тетрагональный кристалл — четырехслойная упаковка с поворотом пачек на 90°. Основу структуры образует «двухмерный кристалл», двухслойная тетрагональная взаимно центрированная сетка октаэдров $Me(CN)_6$.

Таблица 2

Атом	Комплекс	x	y	z
8 Fe	8 e	.00	.00	.21
16 K_I	16 f	.19	.81	.20
16 K_{II}	16 f	.40	.18	.20

Оси симметрии 4-го порядка октаэдров перпендикулярны к плоскости сетки. Сетка октаэдров $Me(CN)_6$ заключена между двумя плоскостями из атомов калия, расположенных в вершинах почти правильных квадратов.

В центрах калиевых квадратов находятся атомы азота цианидных групп соседних октаэдров $Me(CN)_6$. В плоскости сетки из октаэдров $Me(CN)_6$ и атомов калия образуется шахматная структура, аналогичная расположению ионов натрия и хлора на грани куба в кристалле хлористого натрия.

Атомы азота цианидных групп, лежащие на тетрагональных осях и выходящие за пределы «двухмерного кристалла», обусловливают связь соседних слоев друг с другом, наиболее близко подходя к двум атомам калия.

Молекулы воды размещены в промежутках между соседними слоями; две молекулы из трех находятся внутри неправильного тетраэдра, образованного двумя атомами азота и двумя атомами калия.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
20.III.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, Политипия кристаллов желтой кровяной соли, Сборник работ Института кристаллографии АН СССР (печ.).
2. В. А. Поспелов и Г. С. Жданов, «Кристаллическое строение цианидов, IV, Журн. физ. хим. (печ.).
3. Г. С. Жданов, В. А. Поспелов (при участии Ю. Н. Сокурского), Кристаллическое строение цианидов, V, Журн. физ. хим. (печ.).

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

А. Х. Брегера и А. А. Жуховицкого

„ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ"

Журнал физической химии 20, 355, 1946

Уравнения (11) и (12) работы являются точными для одновалентных металлов. Для Z-валентных металлов A в уравнениях (11) и (12) следует считать грамм-эквивалентом. Соответственно, в третьем и пятом столбцах табл. 1 (стр. 359) цифры для двух- и трехвалентных металлов следует увеличить в $Z^{4/3}$ раза.

ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ АДСОРБЦИИ НА МИНЕРАЛАХ ГЛИН

Н. Е. Веденеева

Вопросу об изменении спектров органических веществ при адсорбции на кристаллических поверхностях посвящено много работ, и имеющаяся обширная литература охватывает весьма разнообразные области. Сюда относятся классические исследования А. Н. Теренина и его школы, Ж. Г. Де-Бура, К. Фаянса, исследования Г. Шейбе, В. А. Каргина, работы в области сенсибилизации, изготовления поляризующих пленок и т. д. Сюда же следует отнести и данные, полученные в области гетерогенного катализа. Итоговая сводка результатов работ по «оптике поверхностных явлений» дана недавно А. Н. Терениным [1].

В настоящей статье приведен ряд данных по изменениям спектров красителей в условиях их адсорбции в водной среде на глинах, т. е. на сложных дисперсных смесях кристаллических частиц с близкой структурой. Такие смеси создают варьирующие условия фиксации молекул при однотипной связи их с твердой поверхностью *.

Элементы ограничивающей кристаллическую частицу твердой поверхности можно считать в первом приближении одинаковыми, когда они принадлежат одной простой форме, если не учитывать при этом повышенной (согласно Де-Буру) активности углов и ребер и если сорбент не является твердым раствором. Типичные глинистые минералы характерны своей слоистой структурой, при которой не может быть и речи об одной простой форме. Наличие резко выраженной спайности, чешуйчатый (иногда волокнистый) габитус кристалликов вносят упрощение, поскольку в данном случае представлены почти исключительно поверхности спайности с их относительно слабым силовым полем. Боковые поверхности, где силы связи уравновешены гораздо меньше, развиты относительно слабо.

Решетка глинистых минералов построена из чередующихся кремнекислородных тетраэдров и кислородных октаэдров, заключающих ионы Al^{3+}. В зависимости от нечетного или четного числа таких слоев в элементарном пакете глинистые частицы или ограничены двумя одинаковыми (тетраэдрическими) слоями (монтмориллонит, иллит, слюда и т. д.), или один слой состоит из тетраэдров, а другой из октаэдров (понятно, что при прочих равных условиях трехслойные минералы являются более емкими сорбентами для основных красителей, чем двухслойные).

Гидратация поверхности, т. е. соотношение между числом кислородных и гидроксильных ионов на ней, создает различие для глинистых частиц очень близкой структуры. Степень изоморфной замещенности иона Si^{4+} в тетраэдрах и иона Al^{3+} в октаэдрах трехвалентными и двухвалентными ионами [2], очевидно, должна сказываться на субмикроскопической структуре граней, а следовательно, и на топографии электростатического поля, в условиях которого фиксируется молекула красителя. Сюда следует добавить еще те варианты, которые создаются наличием полей ионов, адсорбированных в процессе катионного обмена**. Следует далее ожидать, что все эти особенности глинистых частиц должны влиять на характер ориентировки молекул воды в прилегающем к их поверхности слое. Исследования свойств этого слоя в случае пластичных глин [3,4] показывают, что ориентировкой может быть охвачен слой до 50 mμ толщиной, причем его часть, прилегающая к поверхности глинистой частицы, повидимому, имеет структуру льда. Образованию такой ледяной пленки должно способствовать поразительное (с кратным периодом) совпадение плоских сеток в структуре льда и на тетраэдрической спайной поверхности глинистой частицы (каолинит). С другой

---

* Непосредственной целью работы была дальнейшая разработка существующего (пока в начальной стадии) метода классификации глин с помощью органических красителей.

** Очень интересна с этой точки зрения работа Ильджебели и Джини (7), указывающих на создающуюся при адсорбции иона Zn^{2+} «мозаичность» поверхности частиц монтмориллонита.

стороны, наличие ледяной пленки не противоречит данным Бриджмена, поскольку, согласно Винтеркорну [5], для такой пленки вычисляются давления в 20 000—50 000 кг/см².

К особенностям условий адсорбции на глинах относится способность монтмориллонита к внутрикристаллическому набуханию, причем в пространство между слоевыми пакетами могут входить и гидратированные неорганические катионы, и очень крупные органические [6]. Далее, некоторые минералы глин, например галлуазит [8], атапульгит [9] и другие [10], имеют ту особенность, что в их решетке есть вода, входящая как структурный элемент, но могущая обратимо уходить из решетки, не нарушая структуры*.

Учитывая сказанное, мы будем рассматривать частицу глины как группу близких, но не идентичных центров адсорбции. Различия центров, если они заметно представлены, должны вызывать размывание полосы поглощения, наряду с тем, которое создается за счет теплового движения и воздействия поля молекул окружающей среды. Относительные количества молекул, связанных поверхностными силами в идентичных условиях, в свою очередь могут сказаться на форме определяемых в опыте кривых поглощения. Поэтому близости формы кривых адсорбированного и растворенного красителя можно ожидать для сорбента с весьма однородными центрами, в общем же случае она должна быть отличной. Далее, можно ожидать, что кривые эти должны иметь суммарный характер, поскольку они слагаются из кривых поглощения отдельных групп молекул.

Этими соображениями мы руководились в работе, результаты которой изложены здесь. Приводимые опытные данные относятся к небольшому числу образцов сорбентов, подобранных так, чтобы явления, о которых идет речь, выступали возможно выпукло. Явления эти найдены нами в опытах с гораздо бо́льшим числом глин различного происхождения и состава, в варьирующих условиях эксперимента, а потому не специфичны для выбранных образцов. В ходе работы получено не менее 200 кривых абсорбции.

Методика эксперимента

Спектры поглощения измерены в отраженном свете фотометром Пульфриха в монохроматических светофильтрах Гос. оптич. ин-та (ГОИ). Извлеченная из пробирки с помощью пипетки дисперсная проба окрашенной глины помещалась на матовую поверхность стеклянной пластинки в виде большой плоской капли. В большинстве случаев взмученный осадок распределялся в ней очень равномерно. В таком виде образец помещался на столик фотометра поверх куска белого картона и фотометрировался (через другой объектив прибора проходил пучок света, отраженный от матового стекла, положенного поверх такого же картона).

После высыхания образец плотно приставал к стеклу, образуя окрашенный слой, удобный для фотометрирования. Для учета рассеяния и поглощения света самой глиной описанные операции производились с неокрашенной глиной, и данные для сухого и влажного состояния служили для внесения необходимых поправок**.

Кривые абсорбции приведены на рис. 1—3 и дают зависимость от длины волны $\lambda m\mu$ значений $\lg I_0/I$, где I_0 — интенсивность пучка, отраженного от эталона, а I — от образца. Эти кривые не могут быть строго количественными, так как вся кривая, а особенно ее фиолетовая часть, для слегка желтоватых образцов может быть несколько завышена или занижена. Измерение в отраженном свете само по себе относительно уменьшает ординаты в наиболее поглощаемой области у более интенсивно окрашенных образцов. Однако все эти неточности для рассматриваемых нами случаев не играют роли, так как перекрываются изменениями, которые претерпевает спектр красителя в результате адсорбции. Сопоставление многих измеренных нами кривых убеждает в надежности передачи характерной формы кривой и даже ее положения относительно оси абсцисс. Места максимумов поглощения определяются с той точностью, с которой это позволяет делать набор светофильтров, вообще говоря, достаточный для тех красителей, о которых идет речь, и для поставленной цели. Почти все кривые относятся к случаям, когда у воды совсем незаметна окрашенность. В тех случаях, когда наблюдалась слабая окрашенность, около номера кривой поставлена звездочка. Масштаб ординат не всегда одинаков. Правая нумерация относится к кривой с бо́льшим номером. В случае хризоидина единицы для $\lg I_0/I$ произвольны.

---

* Такая «цеолитная» вода, поскольку мы можем судить, играет главную роль при адсорбции на глинах кислотных красителей.

** В случае силикагеля исследовались погруженные в воду или высохшие размельченные зерна его.

Как показал опыт, добавление к раствору красителя ионов, имеющихся в водопроводной воде, отмечаемых изменений не вносит, а потому мы дестиллированной водой не пользовались. Не играет роли и различная (как правило, очень слабая) концентрация красителя в приливаемом растворе*.

Как уже указано, мы ограничиваемся пока опытами с водными растворами (в одном случае взят ацетон). В качестве адсорбентов мы пользовались, в основном, отмученными каолинами (м. Глуховцы и Турбово), образцами бентонитов м. Огланлы и дру-

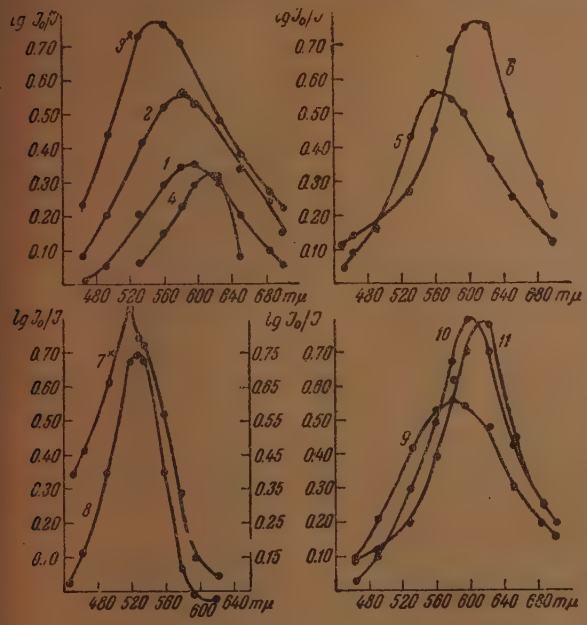


Рис. 1.

1, 2, 3*, 4 — метиленовая синь на каолините; 5, 6 — миграция метиленовой сини с кварца на силикагель; 7*, 8 — миграция родамина 6G с каолинита на монтмориллонит; 9, 10, 11 — метиленовая синь на каолините и сибирской глине

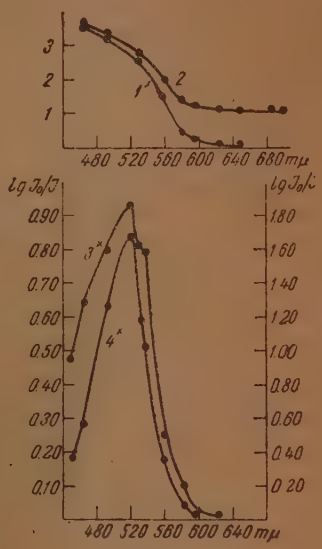


Рис. 2.

1*, 2 — хризоидин на монтмориллоните; 3*, 4* — интенсивное окрашивание родамином 6G монтмориллонита и силикагеля

гих и глиной неизвестного месторождения Сибири с очень активной дисперсной частью, в состав которой входит минерал типа монтмориллонита (большое содержание кварца помешало рентгенографическому определению этого минерала). Мы пользовались, кроме того, двумя адсорбентами, где фиксация красителя также имеет место на кремне-кислородных тетраэдрах: очень чистым кварцевым песком м. Люберцы и силикагелем.

Из имевшихся у нас двух образцов силикагеля один состоит из очень однородных по виду полупрозрачных зерен. Все они в свете кварцевой лампы дают светлое голубоватое свечение такого типа, как и у многих белых кристаллических порошков, на которое указывают Илес и Мартино [12] и которое, по мнению этих авторов, вызывается связанными внутри решетки молекулами воды. Второй препарат и по виду, и по свечению неоднороден. Белые зерна ведут себя так же, как зерна первого препарата. Для опытов, описываемых здесь, брался исключительно этот последний.

Результаты измерений

В первой части исследования мы будем ориентироваться главным образом на суммарный «набор» активных центров и на связанные с ним спектральные особенности красителя, не осложняя своей задачи вопросом о том, где именно группируются части этого набора, если только это не будет очевидно по характеру опыта. Кроме того, мы в данном случае будем иметь в виду ионную связь красителя с глиной. Наличие такой связи отчетливо выступает при действии обесцвеченных гидролизом сла-

* Это обстоятельство отмечают также Шеппард и др. (11) в своих опытах с сенсибилизирующими красителями.

бых растворов красителей * на глины. Свежеприготовленные растворы окрашивают большее число образцов. Круг последних сужается при старении раствора (очевидно, вследствие постепенной коагуляции бесцветного основания). Хорошо окрашиваются монтмориллонитовые глины,

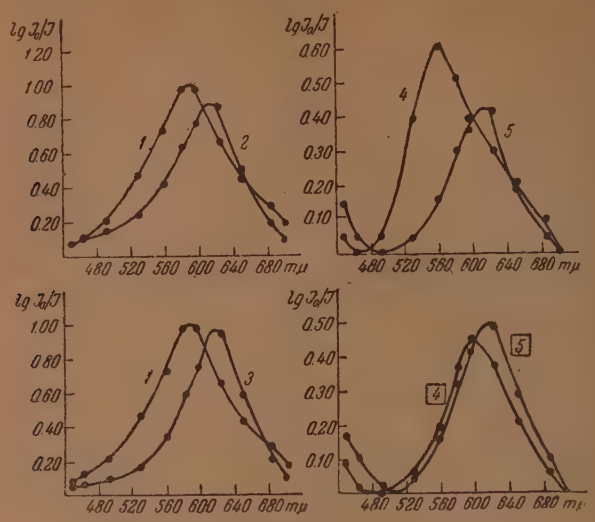


Рис. 3.

1, 2 — метиленовая синь на бентоните в воде и в воздухе; *1, 3* — действие K^+ и NH_4^+; *4, 5* — малахитовый зеленый на двух образцах бентонита; $\boxed{4}$, $\boxed{5}$ — то же для яркого зеленого

тогда как каолины реагируют только со свежеприготовленными и очень слабо подщелоченными растворами, давая очень бледную окраску. Процесс окрашивания развивается постепенно, требуя для своего завершения промежутка времени, зависящего от образца и от раствора. О наблюдаемых при этом спектральных явлениях будет сказано ниже.

Если количество глины достаточно (3—4 см³), то при окрашивании из бесцветных растворов зачастую наблюдается в пробирке характерная для образца картина окрашенных и бесцветных слоев, которая названа автором «хроматограммой» [13] **.

Все эти опыты указывают, что «наборами» активных центров в первую очередь являются различные кислотные группы. Наличие их можно констатировать и у каолинита с его не склонной к изоморфным замещениям решеткой, поскольку в свежеприготовленных бесцветных растворах можно получить слабое его окрашивание.

Кривые *1—3* рис. 1 иллюстрируют эволюцию окраски дисперсного («отмученного») каолинита при постепенном его прокрашивании необесцвеченным раствором новой метиленовой сини. Вначале (кривая *1*) каолинит имеет бледный зеленовато-голубой цвет, который при усиливающемся прокрашивании переходит в бледносиреневый (кривая *2*) и через оттенки фиолетового — в глубокий фиолетовый (кривая *3*). Максимум кривой постепенно смещается из желтой в желто-зеленую часть спектра, причем общий вид кривой мало изменяется. Сдвиг максимума может быть вызван

* Слабые растворы имеющихся у нас яркого зеленого и малахитового зеленого обеспечиваются в воде в течение суток. Для других—метиленовая синь, кристалл -и метил-виолет — достаточно было небольшой добавки NH OH.

** Хроматографический анализ [14] охватывает очень широкий круг явлений адсорбции, начиная от разделения оптических изомеров до разделения изотопов с помощью пермутитов.

или взаимодействием адсорбированных молекул при увеличении поверхностной концентрации, или тем, что молекулы, позднее осевшие, связываются с поверхностью в несколько иных условиях силового поля. Первое предположение мало вероятно, поскольку заметный сдвиг полосы (кривые *1* и *2*) наблюдается при таком слабом окрашивании, когда адсорбированные молекулы не могут быть тесно расположены.

Устранение полярной среды при высыхании вызывает сдвиг полосы адсорбции в область меньших частот. Примером может служить кривая 2 фиг. 1, превратившаяся в кривую *4* со сдвигом максимума в 40 mμ.

При окрашивании из бесцветных растворов новая метиленовая синь дает только зеленые и голубовато-зеленые тона. В связи с этим интересно отметить те изменения спектра этой метиленовой сини, которые наблюдаются при миграции ее молекул с одного абсорбента на другой. Если окрасить пылевидный кварц, как обычно, отмыть весь излишек красителя и затем опустить на осевший кварц зерно силикагеля, то уже через час заметно прокрашивание последнего. Равновесное состояние достигается примерно через сутки. Цвет красителя на кварце и силикагеле различен— кварц фиолетовый (кривая *5*), силикагель голубой (кривая *6*) *.

Трудно представить себе, что миграция молекул красителя происходит только через раствор, потому что тогда непонятна наблюдаемая в опыте скорость окрашивания силикагеля. Повидимому, здесь участвуют также и явления диффузии по поверхности сорбента, где разность поверхностных концентраций красителя может быть значительной.

В случае силикагеля поверхность соприкосновения с порошком очень мала, и краситель медленно мигрирует внутрь узких каналов, откуда он может быть полностью извлечен; для этого достаточно, например, опустить окрашенное зерно в пробирку с монтмориллонитовой глиной (последнюю можно даже предварительно окрасить). В конечном итоге через силикагель метиленовая синь перейдет с кварца на монтмориллонит. Этого можно достигнуть сразу, встряхивая окрашенный кварц с дисперсной фракцией монтмориллонитовой глины. Вследствие очень большой поверхности соприкосновения краситель в этом случае сразу переходит на глину, и поверх почти обесцветившегося кварца оседает зеленовато-голубой ее слой.

В описанных опытах с метиленовой синью отчетливо выступает правило: краситель мигрирует на адсорбент, вызывающий сдвиг полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. Эта закономерность подтверждается на других красителях. Например, если в пробирку с сильно окрашенной родамином 6 G и тщательно промытой крупнокристаллической каолинитовой «чешуйкой» влить взмученную в воде дисперсную фракцию монтмориллонитовой глины**, то осевший поверх чешуйки слой остается бесцветным в течение месяцев. Стоит несколько раз энергично встряхнуть пробирку, как цвет чешуйки заметно бледнеет и поверх нее оседает окрашенная глина. Повторными встряхиваниями можно почти нацело обесцветить чешуйку. Кривая *7* рис. 1 относится к чешуйке, кривая *8* — к окрасившейся при соприкосновении с нею глине.

На положение максимума кривой адсорбции для сорбента, отнявшего краситель, влияет сорбент, с которого он мигрирует. Так, например, максимум кривой *6* рис. 1 (силикагель) лежит в случае кварца при 610 mμ. Если вместо последнего взять каолинит, то окрашивание силикагеля протекает медленнее, интенсивность окраски меньше, и максимум кривой сдвинут в длинноволновую часть спектра дальше, чем в случае кварца. Очевидно, часть центров, активно проявлявших себя в первом случае, не действенна во втором.

---

* Вместо кварца можно взять каолинит.

** Опыт относится к фракции очень активной монтмориллонитовой глины неизвестного месторождения в Сибири.

При совместном окрашивании двух глин, из которых одна отнимает краситель у другой, миграция происходит в процессе адсорбции. Иллюстрацией служат кривые *9*, *10* и *11* рис. 1. Кривая *9* — повторение кривой *2* отмученного каолинита (рис. 1). Если к последнему предварительно добавить примерно $^1/_4$ по объему сибирской монтмориллонитовой глины, то получим кривую *10*. При увеличении добавки кривая смещается вправо, и для сибирской глины без каолинита имеем кривую *11*.

Закономерности, отмечаемые нами для основных красителей, когда можно постулировать ионную связь, наблюдаются и в случае кислотных красителей, когда характер связи для нас неясен. Примером может служить опыт с ди-иод-флюоресцеином (свободная кислота). Раствором в ацетоне были окрашены две глины. Кривая одной из них после высыхания имела максимум около 520 mμ, другая — около 503 mμ. Оба образца были промыты водой и затем снова высушены. Первая глина потеряла при такой обработке бо́льшую часть красителя, вторая — очень мало. Что касается положения максимумов, то у первого образца оно не изменилось, а у второго максимум, передвинувшись вправо, совпал с максимумом первого образца (около 520 mμ).

Форма кривых обоих образцов достаточно близка, чтобы можно было говорить о сдвиге максимума. В рассматриваемых нами случаях такое выражение надо применять весьма формально, поскольку кривая, измеряемая в опыте, является, несомненно, наложением кривых для отдельных групп молекул, захваченных твердой поверхностью, спектры которых связаны между собою рядом непрерывных, а возможно, и дискретных переходов. С этой точки зрения интересны, например, кривые *1* и *2* (рис. 2) для хризоидина, адсорбированного монтмориллонитовой глиной. Первая кривая дает непосредственный результат окрашивания (вода имела заметную желтую окраску). Вторая кривая относится к промытому образцу, когда наличие красителя в растворе не отмечалось глазом. При промывании часть красителя десорбировалась (масштаб кривых подобран так, чтобы ординаты для $\lambda = 465$ mμ были близки друг к другу). Десорбция меняет ход кривой в красной части, где относительная величина поглощения сильно вырастает, причем кривая идет почти горизонтально, что может служить указанием на узость полос отдельных групп молекул. К такому же заключению приводят и кривые *3* * и *4* * рис. 2 при интенсивном прокрашивании родамином 6G для монтмориллонитовой глины (бентонит) и для силикагеля. Если сравнить эти кривые с кривыми *7* * и *8* рис. 1, то видно, что кривая *8* окрашенного миграцией монтмориллонита близка по форме к кривой *4* * сильно окрашенного силикагеля, но сдвинута в красную часть. С точки зрения ранее сказанного достаточно правильная форма обеих кривых свидетельствует об однородности условий фиксации. По мере добавления красителя к монтмориллонитовой глине область поглощения расширяется и намечаются два максимума *. Последние заметны и на кривой сильно окрашенной каолинитовой чешуйки, но у монтмориллонита поглощение в фиолетовой части относительно больше, что создает характерную огненную окраску, которой не наблюдается никогда у каолинита. У последнего с ранних стадий окрашивания заметна люминесценция раствора, а затем и его слабое окрашивание. У монтмориллонита слабая люминесценция и окрашенность воды наблюдаются только при очень сильном прокрашивании. Такой сильно окрашенный монтмориллонит способен, в свою очередь, окрашивать прибавленный к нему каслинит, причем огненный цвет сменяется на менее яркий. Эти факты указывают, что повышенное поглощение создается

* Положение этих максимумов совпадает с максимумами в растворе. Левшиным (15) показано, что один из них относится к одиночным, другой — к ассоциированным молекулам. Однако мы остерегаемся переносить эти выводы на наш случай, поскольку весь полученный нами материал не дает оснований для такого толкования.

за́ счет молекул, удерживаемых относительно более слабой ионной связью.

Обработка кислотами меняет свойства глин. Поэтому, чтобы судить (ориентировочно) о влиянии повышения pH, мы пользовались слабыми подкислениями (HCl). В тех случаях, когда в наших опытах можно было заметить влияние на спектр, оно всегда сказывалось в одном направлении: усиливалась абсорбция в области меньших частот. Так, например, в случае кварца (метиленовая синь) максимум сдвинулся вправо примерно на 25 mμ, и немного снизилось поглощение в области 493—530 mμ. У силикагеля—едва заметно усиление около 625 и падение в области 465—530 mμ. У каолинита максимум кривой *2* рис. 1 подкислением передвинут до 625 mμ, причем в красной части кривая стала более пологой. Добавка щелочи каких-либо интересных результатов не дала. Наблюдаемый эффект (когда он имел место) сводился лишь к частичной десорбции красителя.

Если исключить констатацию того, что «набор» активных центров у монтмориллонита гораздо богаче, нежели у каолинита, то до сих пор особенности глинистых минералов, о которых говорилось вначале, не находили отражения в опытах. Они отчетливо выступают при параллельном окрашивании монтмориллонитовых глин разновидностями одного красителя, получаемыми при частичной (новая и обычная метиленовая синь) или полной (малахитовый и яркий зеленый) замене CH_3 на C_2H_5 в аминогруппах. Особенно интересна картина, наблюдаемая на образцах бентонитовых глин (как одного, так и разных месторождений) с их набухающей дисперсной фракцией. Последнюю фракцию мы в дальнейшем и будем иметь в виду, тем более, что только она и окрашивается. Примесями в ней могут быть такие минералы, как кристобаллит, кварц, каолинит, слюдистые минералы. Они наблюдаемой картины не меняют (не видно и связи последней с индивидуальными особенностями термокривых этих глин). Это и понятно, поскольку все эти минералы не имеют столь сильно связывающих основные красители «наборов» активных центров, как монтмориллонит, а потому при тех степенях прокрашивания, о которых идет речь, краситель практически нацело им захватывается. Если при этом и участвуют наиболее активные центры других минералов, то они не могут внести что-либо новое в наблюдаемую картину. Переходим к описанию последней.

В случае метиленовой сини окраски разных образцов бентонитов варьируют от фиолетовой до голубовато-зеленой. У обычной метиленовой сини гамма этих окрасок в фиолетовую сторону длиннее, чем у новой. Образцы, которые для первой попадают в фиолетовую группу, для второй уже относятся к группе голубых.

На рис. 3 дается кривая абсорбции образца, окрашенного новой метиленовой синью в фиолетовый цвет (кривая *1*). При высыхании (кривая *2*) этот цвет меняется на голубовато-зеленый, и максимум кривой сдвигается от 590 до 625 *mμ*. Такой же цвет имеют все высохшие образцы, независимо от их окраски в водной среде (у обычной метиленовой сини явления протекают так же, но эффект еще резче). Смачивание высохших образцов неполярными жидкостями их окраски не меняет.

Совершенно аналогичный эффект смещения полосы поглощения может быть достигнут иначе (кривые *1* и *3* рис. 3). Тот же окрашенный образец (кривая *1*) был распределен по нескольким пробиркам, а затем к каждой в отдельности добавлен один из растворов следующих солей: NaCl, KCl и NH_4Cl. К параллельной пробе, окрашенной примерно с тою же интенсивностью, прилиты были растворы $MgCl_2$ и $CaCl_2$. После промера кривых абсорбции, спустя несколько часов, оказалось, что ионы Na^+, Mg^{2+} и Ca^{2+} не изменили вовсе спектра поглощения. Зато K^+ и NH^+_4-ионы вызвали одинаковый и очень сильный сдвиг кривой в красную часть спектра, мало изменив ее форму (кривая *3* рис. 3). Новая кривая обнаруживает поразительное сходство с кривой *2* рис. 3 сухого образца, а также с кри-

вой *11* рис. 1 для сибирской глины в воде. И это не случайность: многие монтмориллонитовые глины дают такую кривую сразу, не нуждаясь в добавке K^+ и NH^+_4. Если ко всем образцам бентонитовых глин, о которых сказано выше, добавить K^+ или NH^+_4, то индивидуальные окраски их исчезают, и они все, спустя некоторое время, становятся голубовато-зелеными.

Вместо солей можно взять KOH или NH_4OH: эффект от этого не меняется.

К характеристике явления следует добавить следующее. 1) Оно протекает во времени (у «новой», вообще говоря, быстрее) и, как правило, требует для своего завершения нескольких часов. Если перед введением в раствор ионов добавить к воде спирта или ацетона, то окраска слегка сдвигается в сторону позеленения. Если затем ввести K^+ или NH^+_4, то окончательная голубовато-зеленая окраска получается в течение нескольких минут. 2) Если прилить к неокрашенному образцу монтмориллонитовый глины (в том числе и ко всем образцам, о которых шла речь) обесцвеченный добавкой щелочи раствор новой метиленовой сини, то глина окрашивается в зеленый цвет, почти не имеющий голубого оттенка. Процесс протекает быстрее и окраска несколько интенсивнее у образцов, способных в предыдущем опыте окрашиваться в голубовато-зеленый цвет без помощи K^+ и NH^+_4.

Независимо от тона окраски метиленовая синь в этом случае не мигрирует на силикагель, чем фиолетовая окраска монтмориллонита отличается от таковой для каолинита, галлуазита и кварца.

Если расположить образцы в порядке постепенного перехода тонов от фиолетовых к зеленым (для метиленовой сини) и окрасить их раствором малахитового зеленого, то гамма этих тонов повторяется с еще большей выразительностью (рис. 3, кривые *4* и *5*). Начальные члены ряда производят впечатление окрашенных кристалл-виолетом, конечные имеют правильный зеленый цвет. Промежуточные члены ряда окрашиваются в голубую окраску разных тонов. Кривые *4* и *5* иллюстрируют явление для двух крайних членов ряда: максимумы кривых раздвинуты на 60 mμ.

Высыхание и в этом случае сближает спектры (так же, как и неполярная жидкая фаза). Очень эффектно выглядит подсыхающая на матовом стекле плоская темнофиолетовая капля, окруженная светлым голубовато-зеленым кольцом.

Ни один из ранее перечисленных катионов не эффективен в случае малахитового зеленого.

При добавлении спирта или ацетона фиолетовая окраска на глазах голубеет и после нескольких часов стояния становится яркозеленой. Как и в случае метиленовой сини, действие обоих растворителей совершенно одинаково.

Если к образцу с кривой типа кривой *5* рис. 3 прилить обесцвеченный при стоянии раствор малахитового зеленого, то сначала появляется бледнозеленая, быстро голубеющая окраска. Затем начинает появляться фиолетовый оттенок, и примерно через неделю цвет становится близким к тому, который дает необесцвеченный раствор. Миграция на силикагель и в этом случае отсутствует, хотя у каолинита, несмотря на получающуюся у него голубую окраску, она наблюдается.

Замена CH_3 на C_2H_5 меняет картину. Для тех же двух образцов яркий зеленый дает соответственно кривые *4* и *5*, почти совпадающие одна с другой. Смещение (~ на 40 mμ) наблюдается у кривой фиолетового образца, тогда как кривые, помеченные цифрой пять, в пределах погрешности опыта в обоих случаях одинаковы.

В случае яркого зеленого ни высыхание, ни добавки к воде ацетона и спирта изменений не вносят. И погруженные в воду, и сухие образцы меют очень сходную окраску.

Если метильные группы вызывают сдвиги полосы поглощения, то можно ожидать, что кристалл-виолет должен вести себя подобно малахитовому зеленому. И в самом деле: окрашиваемые последним в фиолетовый цвет образцы имеют в случае кристалл-виолета красноватый, а окрашиваемые в зеленый — голубоватый оттенки.

Все сказанное приводит к выводу, что введение в аминогруппы метила делает спектр красителя способным реагировать на состояния водной пленки, окружающей кристаллики монтмориллонита. Эти кристаллики явственно чем-то различаются, сохраняя неизменность структуры решетки. Замена CH_3 на C_2H_5 ослабляет * или совсем уничтожает спектральную чувствительность красителя.

Мы думаем, что язык красителей гармонирует с современными данными по минералам глин, о которых говорилось вначале: очевидно, структура плоскостей спайности и габитус кристалликов монтмориллонита иногда допускают состояние «обледенения», а иногда — нет. Во втором случае поверхность спайности либо слишком дефектна вследствие изоморфных замещений, чтобы возможно было надежное совмещение плоских сеток льда и минерала друг с другом, либо участки такой поверхности слишком малы (что легко может быть при постепенном переходе чешуйчатого габитуса к волокнистому, как в случае атапульгита) [16].

Опыты по замораживанию растворов испытанных красителей, проведенные автором, в случае обоих вариантов метиленовой сини дают такой результат: замерзшие, ранее зеленовато-голубые растворы принимают чистый фиолетовый цвет без оттенков зеленоватости. Изменение цвета очень резко: если замораживать пробирку с раствором сильнее с одной стороны, то одна половина становится фиолетовой, а еще не замерзшая остается голубой. Никаких промежуточных оттенков нет.

Для трифенилметановых красителей опыт не удается, так как молекулы их не склонны врастать в решетку льда; при замораживании краситель высаливается в центральную часть пробирки, а замерзшие крайние части состоят из бесцветного льда. Однако же ответ нельзя считать отрицательным: в случае монтмориллонита молекулы закреплены его поверхностными силами и вообще менее подвижны вследствие высокого давления.

В связи с опытами замораживания интересно отметить, что полученные нами от В. М. Хлопина, описанные им [17] окрашенные метиленовой синью оптически изотропные кристаллы $Ba(NO_3)_2$ имеют фиолетовый цвет, очень близкий к окрашенному льду, и очень дихроичны **. Надо думать, что здесь роль диполей льда играют закономерно ориентированные группы NO_3 ***.

Все эти данные, если их сопоставить с данными по окрашиванию из обесцвеченных растворов и по миграции красителей, позволяют притти к такому выводу: у вросших в лед CH_3 — красителей состояние поляризации этих групп иное, чем в жидкой воде. Вследствие перераспределения зарядов чисто ионная связь молекулы с поверхностью, повидимому, ослабевает, но зато усиливается связь за счет приобретенных дипольных моментов.

При такой схеме явлений можно так объяснить поведение ионов K^+ и NH^+_4. Радиусы щелочных ионов в кристаллах возрастают от Na^+ к

---

* В новой метиленовой сини два метила заменены на H и C_2H_5.

** В случае сростков льда обнаружить дихроизм очень трудно. Все же очень слабые изменения вида сростка при наблюдении сквозь поляроид имели место.

*** По данным авторов (17), есть граница концентрации красителя, ниже которой кристаллы $Ba(NO)_2$ выпадают бесцветными. Если это сопоставить с медленно протекающими реакциями красителей в наших опытах, можно думать, что существует мало шансов попасть на растущую грань кристалла в положении ориентировки, при котором молекула не рискует быть сбитой надвигающимся роем ионов Ba^{++} и NO_3.

NH^+_4, а в водном растворе, наоборот, падают (7, 90; 5,32 и 5,37 Å)*. Ориентировка окружающих катион диполей воды должна быть совершеннее у K^+ и NH^+_4. Оба эти обстоятельства повышают вероятность разрушения обледенения по соседству с молекулой метиленовой сини (согласно В. Тэйлор [19], последние имеют вид плоских пластинок длиною в 12,5 Å и шириною в 3,3 Å). Эта вероятность, конечно, выше у иона, фиксированного на поверхности в порядке катионного обмена (сильно выраженного у монтмориллонита).

Поведение каолинита теперь становится также более понятным. Кривые *1, 2, 3* рис. 1, несомненно, отражают картину заполнения поверхности чешуйчатого кристалла каолинита молекулами красителя, начиная с боковой поверхности и периферических участков спайной, где сильнее представлены ионные связи и водная пленка не может иметь кристаллической структуры, к центральным участкам, где эти связи очень слабы, а дипольные — максимальны. Если, например, примешать к отмученному каолиниту сравнительно очень крупную «чешуйку», то при постепенном совместном окрашивании метиленовой синью чешуйка не меняет своего бледно-зеленоватого цвета, резко контрастирующего в итоге с темно-фиолетовым цветом верхнего дисперсного слоя (отношение между боковой и спайной поверхностями кристаллов каолинита меняется в пользу последней при уменьшении их размеров).

На фиолетово окрашенном каолините явственно, хотя и очень слабо, заметно действие K^+ (катионный обмен у каолинита очень низок).

Знак дихроизма окрашенной метиленовой синью чешуйки [13] указывает на ориентировку ее молекул длинной осью перпендикулярно к поверхности. При такой ориентировке молекула при приближении кристаллика монтмориллонита может быть легко сорвана сильным, разрушающим структуру льда — а с нею и дипольную связь — ионным полем монтмориллонита.

Поскольку миграция очень резко выражена в случае пылевидного кварца, имеющего к тому же фиолетовую окраску, приходится думать и в этом случае об «обледенении». У кварца имеется [20] несовершенная макроскопически, но ясно выраженная спайность по плоскостям обоих ромбоэдров. Структура льда очень близка к структуре кварца, расстояния в них между атомами кислорода почти одинаковы: кварц—2,68 Å, лед — 2,78 Å (последнее расстояние при высоких давлениях, вероятно, меньше).

В итоге проведенного исследования можно, как нам кажется, с достаточным основанием сделать следующий вывод: усиление ионной связи красителя с поверхностью глинистой частицы дает батохромный эффект, усиление дипольной связи — гипсохромный.

Полученные автором статьи данные объясняют, почему, несмотря на всю заманчивость и несомненную перспективность, метод изучения вещественного состава глин с помощью красителей до сих пор не получил надлежащего развития. Причина в том, что бросающиеся в глаза исследователей резкие изменения окрасок, повидимому, вызываются до сих пор оптически никем не учитывавшимся «обледенением» поверхности глинистых частиц.

Академия Наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
17. XII. 1946

* Джинни [18] отмечает, что учет радиусов гидратированных ионов при катионном обмене позволяет устранить некоторые, на первый взгляд непонятные, данные его опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Вестник Ленингр. ун-та, **1**, 13, 1946.
2. R. F. Grimm, Journ. Amer. Ceram. Soc., **22**, 141, 1939.
3. H. H. Macry, Trans. Brit. Ceram. Soc., **41**, 73, 1942.
4. F. H. Norton and A. L. Johnson, Journ. Amer. Ceram. Soc., **27**, 77, 1944.
5. H. F. Winterkorn, Soil Sc., **6**, 109, 1943.
6. J. E. Gieseking, Soil Sc., **47**, 1, 1939.
7. M. Elgabaly and H. Jenny, Journ. Phys. Chem., **47**, 399, 1943.
8. L. T. Alexander, G. T. Faust, S. B. Hendricks, Journ. Amer. Ceram. Soc., **28**, 175, 1945.
9. W. F. Bradley, Amer. Min., **25**, 405, 1940.
10. G. Nagelschmidt, Nature, **142**, 114, 1938.
11. S. E. Sheppard, R. H. Lambert a. R. D. Walker, Journ. Chem. Phys., **7**, 265, 1939.
12. J. Ewles and W. E. Martin, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. Sc., **3**, 557, 1939.
13. Н. Е. Веденеева, ДАН СССР, Нов. сер., **50**, 429, 1945.
14. H. H. Strain, Chromotographic Adsorption Analysis, N. I, 1945.
15. W. L. Lewshin, Acta Phys. Chim. URSS, **1**, 686, 1935.
16. R. P. Humbert, Journ. Amer. Cerem-Soc., **21**, 260, 1942.
17. В. М. Хлопин и М. А. Толстая, Журн. физ. хим., **14**, 941, 1940.
18. H. Jenny, Journ. Phys. Chim., **36**, 2217, 1932.
19. W. H. Taylor, Z. Krist., **91**, 450, 1935.
20. А. В. Шубников, Кварц и его применение, АН СССР, стр. 58, 1940.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИЗ РАСТВОРОВ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

Н. Н. Степаненко, Б. А. Агранат и В. Ф. Яковлев

В работе Н. Н. Степаненко и Т. П. Новиковой [1] было показано, что диэлектрическая поляризация чистых жирных кислот (C_{18}) с увеличением температуры увеличивается, а не уменьшается, как это можно бы ожидать согласно теории. Увеличение поляризации с температурой было объяснено изменением времени релаксации с температурой, а также уменьшением степени ассоциации названных жирных кислот с повышением температуры. Применение полуэмпирических уравнений Ван-Аркеля и Снэка [2] и Сыркина [3] для интерпретации полученных результатов измерений показало, что с повышением температуры найденные экспериментально значения поляризации в большей мере соответствуют этим уравнениям, которые хорошо подтверждаются для неассоциированных жидкостей.

Ввиду этого представило интерес изучить диэлектрическую поляризацию и дипольные моменты стеариновой и олеиновой кислот при различных температурах из растворов в каком-либо неполярном растворителе, например в циклогексане. Последний удобен тем, что его диэлектрический коэффициент мал и заметно меньше диэлектрических коэффициентов стеариновой и олеиновой кислот.

Методика измерений

Измерения диэлектрических коэффициентов растворов было проведено при помощи прибора, описанного в работе авторов [4], при помощи точного конденсатора с точностью, при которой 100 делений шкалы конденсатора соответствовали 10 см емкости.

В качестве измерительного конденсатора, в который помещалось исследуемое вещество, был, как и ранее, взят цилиндрический конденсатор, включавшийся посредством обыкновенного штепселя с правой стороны прибора. Нагревание производилось в водяном термостате, причем тщательно учитывалось изменение показания прибора, вызванное применением водяного термостата во время измерений. Стеариновая и олеиновая кислоты и циклогексан были те же, что и в предыдущих работах [4,5].

Экспериментальные данные для диэлектрических коэффициентов и поляризации растворов

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2. В этих таблицах даны значения молярных дробей C_2, плотности d, диэлектрических коэффициентов ε, поляризации смесей P_{12}, значения P_1C_1 (величину P_1, найденную на основании ε, молекулярного веса и плотности растворителя, как и ранее, принимали как постоянную для данного растворителя при данной температуре независимо от концентрации) и, наконец, значение поляризации растворенного вещества P_2.

Молекулярная рефракция стеариновой кислоты была принята равной 87,57 см² и олеиновой кислоты — 86,80 см², атомная поляризация, как и ранее, 15 см² для каждой из этих кислот.

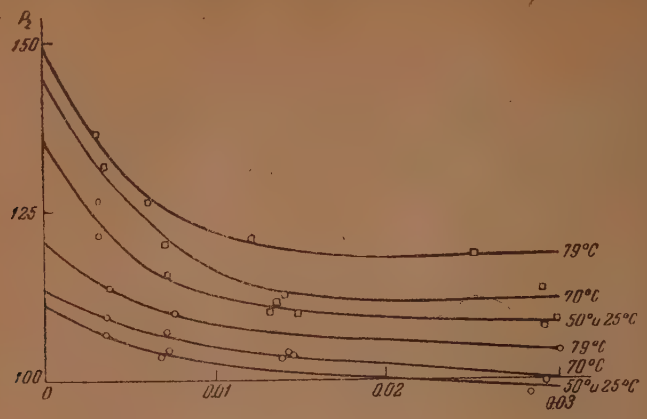


Рис. 1.

Зависимость поляризации олеиновой и стеариновой кислот от концентрации и температуры; ○ — стеариновая кислота; □ — олеиновая кислота

Таблица 1

Стеариновая кислота в циклогексане

C_2	d	ε	P_{12}	P_1C_1	P_2
$t=25°$ C; $P_\infty=112$ см³					
0,0284	0,7859	2,026	29,08	26,30	97,9
0,0138	0,7820	2,015	28,05	26,63	102,9
0,0063	0,7 00	2,011	27,58	26,88	103,0
0,0034	0,7790	2,008	27,33	26,97	106,0
$t=50°$ C; $P_\infty=114$ см³					
0,0294	0,7679	1,922	27,48	24,54	100,0
0,0143	0,7641	1,908	26,41	24,92	104,0
0,0071	0,7620	1,900	25,85	25,11	104,5
0,0035	0,7610	1,895	25,57	25,20	106,0
$t=70°$ C; $P_\infty=117$ см³					
0,0294	0,7539	1,894	27,27	24,34	99,7
0,0144	0,7501	1,878	26,20	24,71	103,4
0,0071	0,7480	1,8 0	25,66	24,90	107,0
0,0035	0,7470	1,865	25,37	24,99	108,6
$t=79°$ C; $P_\infty=122$ см³					
0,0300	0,7469	1,887	27,49	24,38	103,7
0,0147	0,7431	1,874	26,39	24,77	110,2
0,0073	0,7409	1,863	25,76	24,96	109,5
0,0037	0,7400	1,858	25,47	25,05	113,5

Данные этих таблиц представлены на рис. 1; по оси абсцисс отложены значения C_2, а по оси ординат P_2. Рассмотрение хода кривых поляризации стеариновой и олеиновой кислот в зависимости от температуры пока-

Таблица 2

Олеиновая кислота в циклогексане

C_2	d	ε	P_{12}	P_1C_1	P_2
$t=25°$ C; $P_\infty=128$ см³					
0,0300	0,7869	2,045	29,52	26,25	109,6
0,0140	0,7824	2,026	28,26	26,69	112,1
0,0072	0,7802	2,017	27,70	26,87	115,3
0,0035	0,7791	2,011	27,39	26,97	120,0
$t=50°$ C; $P_\infty=136$ см³					
0,0239	0,7689	1,933	27,68	24,56	108,2
0,0135	0,7645	1,912	26,43	24,94	110,3
0,0070	0,7622	1,903	25,92	25,11	115,8
0,0035	0,7611	1,898	25,64	25,20	125,7
$t=70°$ C; $P_\infty=143$ см³					
0,0292	0,7557	1,910	27,65	24,35	113,0
0,0142	0,7509	1,885	26,34	24,73	113,4
0,0070	0,7484	1,874	25,74	24,91	120,0
0,0035	0,7472	1,869	25,46	25,00	131,4
$t=79°$ C; $P_\infty=147$ см³					
0,0253	0,7486	1,890	27,46	24,47	118,2
0,0123	0,7438	1,877	26,23	24,80	120,3
0,0061	0,7414	1,865	25,72	24,95	126,2
0,0030	0,7402	1,859	25,44	25,03	136,7

зывает, что с увеличением температуры величина поляризации увеличивается как для олеиновой, так и стеариновой кислоты, причем это увеличение поляризации при малых концентрациях для олеиновой кислоты больше, чем для стеариновой. Значения дипольных моментов, вычисленные из значений поляризации при бесконечном разведении, с повышением температуры увеличиваются как для стеариновой, так и для олеиновой кислоты, как видно из табл. 3, но не доходят до правильных значений, определенных из растворов в диоксане [5, 6].

Таблица 3

Дипольные моменты (μ) в дебаях

Кислоты	t, °C			
	25°C	50°C	70°C	79°C
Стеариновая	0,67	0,78	0,89	1,05
Олеиновая	1,12	1,34	1,51	1,60

Отсюда можно сделать вывод, что при температуре около 80° C эти кислоты еще в достаточной степени ассоциированы, в особенности стеариновая. Правильное значение дипольного момента стеариновой кислоты, найденное из растворов в диоксане, — 1,66 дебая. Следовательно, из ра-

створа в циклогексане даже при температуре 80° С не получается правильного значения дипольного момента стеариновой кислоты. Это становится понятным, если принять во внимание, что теория Дебая, как и теория Онзагера [7] и Кирквуда [8], не учитывает вовсе явлений ассоциации в смысле образования двойных молекул. Взаимодействие молекул в этих теориях сводится к связи нехимического типа, а в исследованных нами объектах димеризация обусловлена водородной связью.

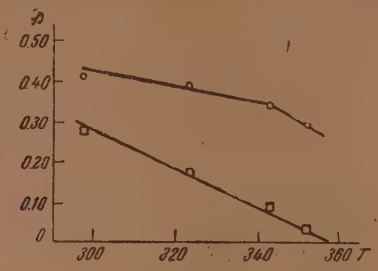


Рис. 2.
○ — стеариновая кислота, □ — олеиновая кислота

Если мы обозначим, как мы делали ранее, через β степень ассоциации, т. е. отношение числа двойных молекул к числу всех молекул $\frac{h_2}{N}$, то число одиночных молекул будет $(1-2\beta)N$; считая, что димеры не участвуют в образовании ориентационной поляризации, получим для P_μ:

$$P_\mu = \frac{4}{9}\pi\frac{\mu^2}{kT}N(1-2\beta).$$

Таблица 4

1. Стеариновая кислота

Концентрация в объемных %	25°С	50°С	70°С	79°С
8	0,50	0,50	0,50	0,48
4	0,49	0,48	0,49	0,41
2	0,48	0,47	0,45	0,42
1	0,46	0,46	0,43	0,38
Бесконечное разведение	0,41	0,39	0,34	0,29

Таблица 5

2. Олеиновая кислота

Концентрация в объемных %	25° С	50° С	70° С	79° С
8	0,43	0,44	0,39	0,32
4	0,41	0,42	0,39	0,31
2	0,38	0,37	0,33	0,25
1	0,34	0,28	0,21	0,15
Бесконечное разведение	0,28	0,18	0,09	0,04

Воспользовавшись данными табл. 1 и 2, можно из этого уравнения определить значения β при различных температурах. Эти значения β приведены в табл. 4 и 5.

Рассмотрение табл. 4 показывает, что степень ассоциации стеариновой кислоты мало изменяется с температурой. Даже при бесконечном разведении она изменяется от 0,41 при 25° С до 0,29 при 79° С. Степень ассоциации олеиновой кислоты изменяется заметнее и, как видно из табл. 5, при температуре 79° С при бесконечном разведении она равняется 0,04, что указывает на значительный распад двойных молекул олеиновой кислоты на одиночные при этой температуре. Данные табл. 4 и 5, относящиеся к бесконечному разведению, представлены на рис. 2, где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат соответствующие значения степени ассоциации. Как видно из этого рисунка, степень ассоциации стеариновой кислоты заметно уменьшается около точки ее плавления.

Строительный институт Моссовета
Физическая лаборатория
Москва

Поступила
25. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Степаненко и Т. Новикова, Acta Physicochimica URSS, 5, 653, 1945.
Н. Н. Степаненко, Т. П. Новикова и А. П. Керман, Журн. физ. хим. 20, 449, 1946.
2. A. van Arkel a. Snoek, Phys. Z., 32, 662, 1932.
3. Я. К. Сыркин, ДАН СССР, 35, 45—49, 1942.
4. Н. Степаненко и Б. Агранат, ЖЭТФ, 14, вып. 5, 226, 1944.
5. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 14, вып. 5, 163, 1944.
6. М. П. Воларович и Н. Н. Степаненко, ЖЭТФ, 14, вып. 7—8, 1944.
7. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
8. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.

ФОТОЛИЗ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА

П. А. Ямпольский и С. М. Соловьев

Проверка закона эквивалентности Эйнштейна при фотолитическом разложении галоидного серебра была объектом ряда исследований. Работами Вейгерта [1], Эггерта и Ноддака [2, 3, 4], Кизера [5], Муттера [6] и Фельдмана [7] было установлено, что и для бесcредного галоидного серебра и для фотографических эмульсий эта реакция протекает с квантовым выходом, равным единице. В то же время фотолиз сенсибилизированного галоидного серебра исследован очень мало. Если не считать работ Лещинского [8], Толлерта [9] и Бокиника [10], исследовавших вопрос о так называемом «выходе сенсибилизации», то этой проблемой занимались лишь Шешард с сотрудниками [11] и Багдасарьян [12, 13].

Целью данной работы является изучение фотолиза AgBr с неисследованными ранее сенсибилизирующими красителями.

Методика измерений

Схема установки для исследования фотолиза бромистого серебра изображена на рис. 1.

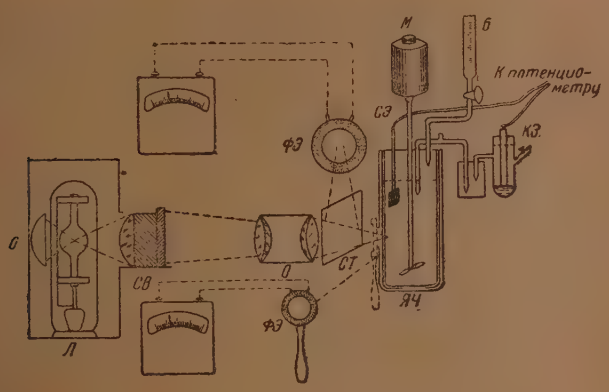


Рис. 1. Схема установки для фотолиза AgBr:
Л — лампа; *СВ* — светофильтр; *О* — объектив; *ФЭ* — фотоэлемент; *СЭ* — серебряный электрод; *М* — мотор с мешалкой; *КЭ* каломельный электрод; *Б* — бюретка; *ЯЧ* — ячейка; *СТ* — стеклянная пластинка

В качестве источника света была применена ртутная лампа сверхвысокого давления. Преимущество этой лампы перед обычными ртутными лампами заключается в том, что ее разряд имеет весьма малые размеры, благодаря чему можно сфокусировать на малой поверхности большое количество энергии. Вследствие очень высокого давления внутри лампы (20 атм) возникли опасения, что большая яркость сплошного фона не позволит получить с помощью обычных светофильтров монохроматическое излучение. В связи с этим нами было измерено распределение энергии в излучении лампы с помощью монохроматора и термоэлемента. Кривая распределения энергии дана на рис. 2,— кривая 2. Как видно из рис. 2, относительная интенсивность сплошного фона значительно слабее основных линий ртутного спектра. Это обстоятельство дает возможность применять подобные лампы в фотохимических исследованиях, так

как они в совокупности с соответствующими светофильтрами позволяют выделить монохроматическое излучение высокой интенсивности. Применение ламп с еще большим давлением, дающим еще большую яркость, как это было сделано в работе Шепарда с сотрудниками [11], может оказаться нецелесообразным, потому что в этом случае (как видно из кривой *1*, рис. 2) интенсивность сплошного фона является величиной того же порядка, что и интенсивность самих линий. В качестве светофильтров были применены различные комбинации цветных ИЗОС и неорганических растворов. Для выделения линии $\lambda = 436$ mμ применялось стекло СС-4 ($d = 4$ мм), СЗС 1 ($d = 3$ мм) и насыщенный раствор нитрита натрия ($d = 30$ мм); для линии $\lambda = 546$ mμ стекло ЖС-1 ($d = 3$ мм), ПС-4 ($d = 10$ мм) — стекло с солями неодима и празеодима и насыщенный раствор медного купороса ($d = 30$ мм); для линии $\lambda = 578$ mμ стекло ОС-4 ($d = 5$ мм) и тот же раствор купороса. Степень монохроматичности полученного света определялась графически, на основе кривых распределения энергии в лампе и кривых прозрачности светофильтров. Комбинируя термоэлемент

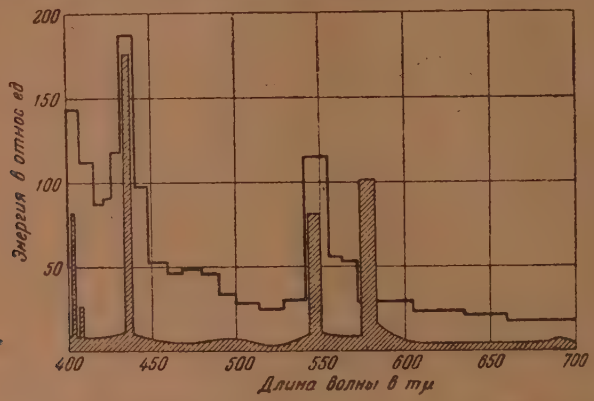


Рис. 2. Распределение энергии в спектре ртутных ламп:
1— СВД — 100 атм; 2 — СВД — 20 атм.

с двумя примененными светофильтрами, получаем величину проходящего немонохроматического излучения. Таким образом, монохроматичность полученного света была определена в 97%. Постоянство светового потока во время измерений поддерживалось с помощью регулировки сопротивления в цепи лампы так, чтобы показания контрольного фотоэлемента, на который падал свет, отраженный от стеклянной пластинки, оставались неизменными.

Измерения в абсолютных единицах энергии, падающей на реакционный сосуд, производились с помощью селенового фотоэлемента, абсолютная чувствительность которого для разных участков спектра была предварительно промерена. Предварительно фотоэлемент проверялся на пропорциональность фототока от освещенности и независимость чувствительности от различных факторов (температура, время освещения). Градуировка фотоэлементов производилась двумя способами: 1) по плоскостному термостолбику фирмы Кипп, предварительно калиброванному по лампе Гефнера, и 2) методом фотохимической актинометрии (по разложению щавелевой кислоты, сенсибилизированной уранилсульфатом) [14].

С помощью проградуированного таким образом фотоэлемента определялась величина энергии, падающей на окошко реакционного сосуда. Толщина слоя AgBr обеспечивает полное поглощение энергии внутри системы. Учет света, отраженного от передней стенки стеклянного цилиндра и от поверхности бромистого серебра, производился следующим образом.

При перемешивании AgBr он представлялся глазу равномерно белым. Окошко реакционного сосуда освещалось равномерно с помощью добавочной длиннофокусной линзы и половина его закрывалась серым полем сравнения. Подбирая соответствующее поле, можно было добиться с достаточной точностью одинаковой яркости серого поля и перемешиваемого AgBr. Коэффициент отражения серого поля в соответствующем спектральном интервале определялся на фотометре Пульфриха.

Опыты производились с отрицательно заряженным порошком AgBr, полученным сливанием (при $t = 80°C$) 0,05 *N* растворов $AgNO_3$ и KBr с избытком последнего в 0,02%. Затем вода декантировалась, в порошок вводилось 10 мл. 1%-ного раствора нитрита, и порошок, перенесенный в реакционный сосуд, доводился до объема в 200 мл. Во время измерения порошок механической мешалкой непрерывно поддерживался во взмученном состоянии.

Количество выделенного серебра определялось по способу, примененному Фельдманом [7] и Багдасарьяном [12], потенциометрическим титрованием с помощью серебряного электрода и определением концентрации Br^--ионов в растворе. Специаль-

ными опытами была определена возможность применения этого метода для анализа процесса разложения AgBr, причем точность измерения равна $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ (Ag/AgBr).

Для устранения инерции серебряного электрода изменение концентрации Br^--ионов компенсировалось введением титрованного раствора $AgNO_3$, с непрерывным поддерживанием постоянного потенциала. Предварительно был определен интервал концентрации $AgNO_3$, при которой достигалась воспроизводимость кривой титрования.

Испытуемый препарат AgBr сенсибилизировался следующим образом: в реакционный сосуд вводился краситель-сенсибилизатор в количестве, обеспечивающем, с одной стороны, полную и необратимую адсорбцию всего красителя на кристаллах AgBr, а с другой стороны, — полноту поглощения всего падающего света, так как само AgBr для желто-зеленой части спектра прозрачно. В результате проверки полноты поглощения света различными красителями оказалось возможным остановиться на одной и той же молярной концентрации для разных красителей, а именно $1 \cdot 10^{-4}$ моля на моль AgBr. Эта концентрация для ортохроматических красителей близка к оптимуму их сенсибилизирующего действия при введении в фотографическую эмульсию.

1. Соотношение между фотолитическим действием красителя и коллоидного серебра

Так как в области спектра, в которой проводятся измерения ($\lambda = 546$, 578 mμ), AgBr прозрачно, поглощение света происходит в красителе, который с помощью того или иного механизма восстанавливает AgBr в Ag. Однако образующееся при этом коллоидное серебро в свою очередь поглощает свет указанных длин волн, поэтому для количественных фотолитических исследований необходимо установить, как распределяется поглощенный свет между серебром и красителем.

Как известно, сенсибилизирующее действие металлического Ag было отмечено еще Беккерелем. Изучая это явление, Бокиник [15] обнаружил, что порошок AgBr, предварительно облученный синим светом, становится чувствительным к желто-зеленой части спектра. Действительно, если чередовать освещение порошка то синим ($\lambda = 436$ mμ), то желтым ($\lambda = 578$ mμ) светом, скорость выделения серебра для желтой линии растет одновременно с уменьшением прозрачности порошка.

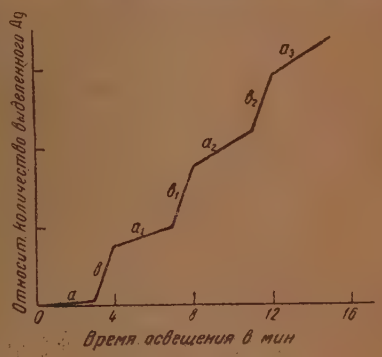


Рис. 3. Фотолитическая эффективность Ag

Результаты подобного опыта приведены на рис. 3, на котором на оси ординат отложено количество выделенного Ag и на оси абсцисс — время освещения. Области a, a_1, a_2 и т. д. соответствуют периодам освещения $\lambda = 578$ mμ, а области, $в$, $в_1$, $в_2$ и т. д.—периодам освещения $\lambda = 436$ mμ.

Таким образом, серебро, выделяющееся в процессе фотолиза, выполняет двоякую функцию: с одной стороны, оно поглощает свет, уменьшая при этом долю участия красителя в процессе фотолиза, а с другой, — в свою очередь участвует в акте сенсибилизации.

Поэтому в начальный момент фотолиза (в отсутствии коллоидного серебра) скорость разложения AgBr будет определяться интенсивностью света, поглощенного красителем, и квантовым выходом реакции, сенсибилизированной этим красителем. В дальнейшем при наличии фотолитически выделенного коллоидного серебра эта скорость будет зависеть также от доли света, поглощенного коллоидным серебром, и от величины квантового выхода реакции, сенсибилизированной коллоидным серебром.

Отсюда следует, что, прежде чем исследовать процесс сенсибилизированного фотолиза, необходимо определить долю участия серебра в поглощении света, а также квантовый выход реакции, сенсибилизированной серебром.

2. Фотолиз AgBr, сенсибилизированный серебром

Результаты опыта, представленные на рис. 3, указывают на возможность проведения фотохимического разложения AgBr, сенсибилизированного серебром. Для этого необходимо с помощью сине-фиолетового света выделить такое количество металлического серебра, которое обеспечивало бы полное поглощение всего падающего света.

Ввиду того, что поглощение света происходит только в коллоидном серебре, которое играет при этом роль сенсибилизатора, для определения квантового выхода фотохимической реакции достаточно знать общее количество поглощенных квантов и восстановленных атомов серебра. Эти измерения проводились по методике, описанной выше для двух линий ртутного спектра.

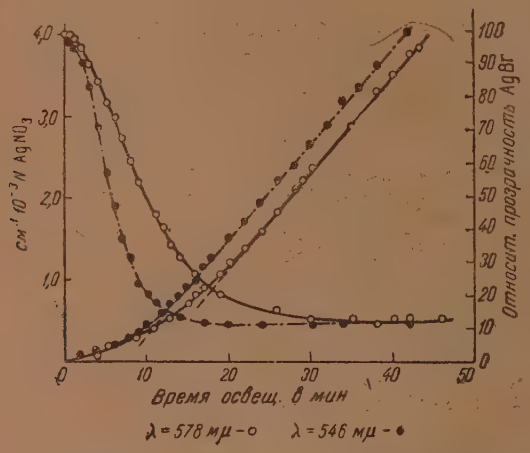


Рис. 4. Скорость фотолиза и прозрачность AgBr

В результате было найдено, что квантовый выход для $\lambda = 546$ mμ $\varphi = 0{,}07$ и для $\lambda = 578$ mμ, $\varphi = 0{,}05$.

Вследствие прозрачности AgBr к желто-зеленому участку спектра при облучении осадка AgBr светом $\lambda = 578$ mμ начальная скорость фотолиза будет очень малой (рис. 3). Но затем порошок в процессе освещения становится менее прозрачным и скорость фотолиза увеличивается. Мы проверили экспериментально взаимосвязь между поглощением света и скоростью фотолиза. Измерение производилось следующим образом: непосредственно за реакционным сосудом против входного окошка был установлен фотоэлемент; затем порошок освещался зеленым или желтым светом ртутной лампы, причем одновременно измерялось количество прошедшего света и скорость фотохимической реакции.

Результаты опыта приведены на рис. 4, где на оси абсцисс отложено время освещения, на оси ординат слева — количество восстановленного серебра, справа — прозрачность препарата в относительных единицах.

Поглощение света, как это видно на рис. 4, только в первое время растет вместе с ростом восстановленного металлического серебра. С ходом процесса фотолиза величина поглощения приближается к постоянному значению при неизменной скорости восстановления серебра. Постоянная скорость восстановления достигается приблизительно в то время, когда скорость фотолиза устанавливается постоянной. Так как поглощение в нашей системе определяется не бромистым серебром, а металлическим, то совершенно естественно было бы ожидать соответствия между количеством восстановленного серебра и величиной поглощения. На графике же

видно, что это соответствие имеется только в начальный момент, а затем поглощение, достигнув постоянного значения, становится не зависимым от количества серебра.

Результаты изложенного выше эксперимента можно объяснить полидисперсностью коллоидного серебра, восстановленного в результате фотолиза. Поглощение света данной длины волны в подобной полидисперсной системе происходит преимущественно частицами определенных размеров. Доказательством этому является эффект Гершеля в монохроматическом свете. Если подействовать на скрытое изображение длиной волны λ, то полоса поглощения уменьшится в основном за счет понижения кривой для этой длины волны.

Таким образом, в первый момент фотолиза происходит образование мелких коллоидных частиц серебра, которые поглощают свет данной длины волны. Это соответствует той части кривой, где наблюдается быстрое уменьшение прозрачности и рост скорости фотолиза. В дальнейшем рост серебра начинает происходить в основном за счет укрупнения частиц серебра. При этом можно предполагать, что со временем может установиться равновесное количество коллоидов данного размера, так как увеличение количества вновь образующихся мелких частиц компенсируется убылью ранее имевшихся мелких частиц. Этому процессу соответствует независимость поглощения системы от количества выделенного серебра и установление постоянной скорости фотолиза. Как видно из графика, эти два фактора примерно совпадают во времени.

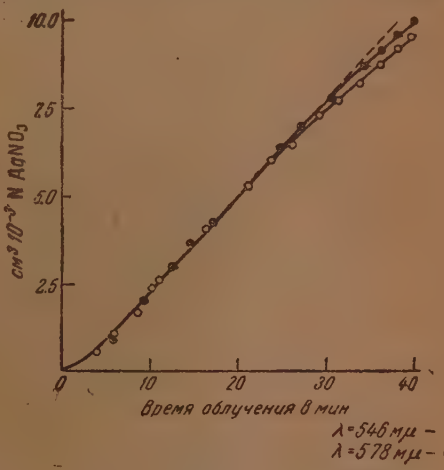


Рис. 5. Фотолиз AgBr, сенсибилизированного серебром

На основе этих данных можно было бы ожидать, что достижение постоянной скорости при облучении системы с $\lambda = 546$ mμ должно наблюдаться раньше, чем в том случае, когда облучение происходит с $\lambda = 579$ mμ. Это должно происходить вследствие того, что поглощение более коротковолнового света происходит в более мелких частицах. И действительно, если для зеленого света постоянная скорость фотолиза достигается при количестве $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ N $AgNO_3$, то для желтого света эта точка будет соответствовать $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ N $AgNO_3$ (рис. 4).

Можно, следовательно, предполагать, что при далеко зашедшем процессе фотолиза, вследствие укрепления частиц серебра, число сенсибилизирующих центров должно уменьшаться и скорость фотолиза падать.

Эти соображения подтверждаются кривыми поглощения света металлическим серебром, полученными опытным путем Савостьяновой [16].

На рис. 5 видно, что это явление, действительно, наблюдается. Соответственно кривой поглощения света скрытым изображением, как и следовало ожидать, уменьшение скорости фотолиза для $\lambda = 546$ mμ начинается раньше, чем для $\lambda = 578$ mμ.

Вопрос о возможности определения квантового выхода реакции, сенсибилизированной красителями, сводится к вопросу, будет ли металлическое серебро, которое выделяется в процессе измерения квантового выхода, заметным образом участвовать в поглощении света. При фотолитических измерениях берется такая концентрация красителя, при которой происходит полное поглощение всего падающего света. Поэтому добавоч-

ное поглощение, возникающее в процессе фотолиза, без специальных измерений не может быть обнаружено.

Определение поглощения света выделившимся серебром

Возникающее в процессе фотолиза поглощение может быть учтено, если исследовать тонкий, достаточно прозрачный слой сенсибилизированного AgBr путем сравнения прозрачности порошка, не подвергавшегося фотолизу, с порошком, использованным для определения квантового выхода (т. е. с выделившимся коллоидным серебром).

Для этой цели был приготовлен порошок AgBr, введен в 10%-ный раствор желатины и полит на стеклянные пластинки.

Измерение прозрачности таких пластинок производилось с помощью селенового фотоэлемента. Светочувствительный слой пластинок прижимался непосредственно к фотоэлементу, вследствие чего весь рассеянный свет попадал на его светочувствительный слой.

Однако в процессе измерения прозрачности фотослоя происходит выделение серебра, которое может исказить исследуемый эффект.

Для уменьшения этой засветки вся измерительная система (фотоэлемент с гальванометром) была сделана максимально чувствительной, время измерения было минимальным.

Исходя из параметров гальванометра и фотоэлемента, можно приближенно учесть количество серебра, выделяющееся при измерениях прозрачности.

Нами применялся гальванометр чувствительностью $0{,}4 \cdot 10^{-9}$ А/мм со шкалой, удаленной на 6 метров. Так как общая чувствительность фотоэлемента 500 $\frac{\text{mA}}{\text{lm}}$, то отклонение зайчика на 100 мм на шкале соответствует $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ люмена или, в энергетических единицах, $0{,}194 \cdot 10^{-4}$ эрг *.

Исходя из формы спектральной чувствительности фотоэлемента, можно принять, что для примененного участка спектра чувствительность в два раза больше его общей чувствительности.

Поэтому поток, падающий на фотоэлемент, будет равен $0{,}95 \cdot 10^{3}$ эргов, или $2{,}65 \cdot 10^{14}$ квант в сек.

Так как площадь фотоэлемента 19,6 см², то на 1 см² в одну секунду падает $1{,}35 \cdot 10^{13}$ квант.

Коэффициент прозрачности пластинок равен примерно 0,5, коэффициент отражения — 0, 1, т. е. поглощается только 0,4 падающего потока. Так как длительность измерений равна 5 сек., то за время измерения в 1 см² пластинки поглощается $2{,}7 \cdot 10^{13}$ квант.

Если мы примем средний квантовый выход 0,2, то число атомов металлического серебра, восстановленного на 1 см² пластинки в процессе измерения ее прозрачности, равно $5{,}4 \cdot 10^{12}$.

Сопоставим эту величину с плотностью атомов Ag, выделенных в золе в процессе фотолитических измерений. В реакционном сосуде находилось $5 \cdot 10^{-2}$ *M* AgBr. В процессе фотолитических исследований выделялось от $1{,}2 \cdot 10^{18}$ до $12 \cdot 10^{18}$. При введении этого количества серебра в раствор желатины получалась эмульсия объемом 125 мл, которая поливалась на 25 пластинок 9×12 по 5 мл на каждую, общей поверхностью 2700 см². Подсчитаем количество атомов Ag, нанесенное на 1 см² пластинки и соответствующее нижнему порогу чувствительности фотолитического метода, определяемому на установке. Эта величина равна $\frac{1{,}2 \cdot 10^{18}}{2700} = 440 \cdot 10^{12}$. Она будет в 80 раз больше количества атомов Ag, выделенных при измерении прозрачности пластинки.

* Для $\lambda = 556$ μ 1 атт соответствует 620 люменам.

Таким образом, мы видим, что изменения, происходящие в бромистом серебре при определении прозрачности, много меньше изменений, возникающих при фотолитическом определении квантового выхода.

В табл. 2 приведены величины прозрачности (τ), полученные для различных пластинок.

Таблица 2

$Ag \cdot 10^{18}$ на $5 \cdot 10^{-2}$ M AgBr	Эритрозин		Эозин	
	τ_{546}	τ_{578}	τ_{546}	τ_{578}
0	0,48	0,38	0,51	0,35
1,2	0,48	0,38	0,52	0,35
2,5	0,48	0,38	0,51	0,34
5,0	0,48	0,37	0,51	0,34
7,0	0,46	0,34	0,50	0,34
10,0	0,44	0,33	0,49	0,34
12,0	0,44	0,33	0,48	0,33

Здесь приведены величины относительной прозрачности для пластинок с различным количеством выделенного серебра по отношению к несенсибилизированной пластинке *. Каждая величина есть среднее промера не менее трех пластинок для исключения возможной неравномерности в толщине полива. Отклонения отдельных измерений от среднего значения не превышают 0,005.

Из табл. 2 видно, что до количества в $5 \cdot 10^{18}$ атомов серебра на $5 \cdot 10^{-2}$ моля AgBr, при принятой нами концентрации красителя, поглощение красителя является определяющим.

Во всем этом интервале мы можем считать, что поглощение света внутри реакционного сосуда определяется только красителем.

Поэтому в пределах этого интервала квантовый выход реакции, сенсибилизированной красителем, определяется отношением количества выделенных атомов серебра к общему количеству поглощенных квантов.

Выводы

В данной работе определен квантовый выход для фотохимических реакций, сенсибилизированных фотолитически восстановленным серебром. Он равен $\varphi = 0{,}07$ для $\lambda = 546$ mμ, $\varphi = 0{,}05$ для $\lambda = 578$ mμ.

Установлено, что степень поглощения света фотолитически выделенным серебром с увеличением количества серебра остается неизменной.

Высказано предположение о том, что поглощение и сенсибилизация серебром для данной длины волны обусловлены коллоидными частицами серебра определенных размеров.

Показано, что возможность фотолитически определять квантовый выход реакции, сенсибилизированной красителями, исключая при этом влияние серебра, определяется распределением поглощенного света между красителем и выделяющимся металлическим серебром.

Разработана методика определения прозрачности нефиксированных фотопластинок без значительного их засвечивания в процессе измерения с помощью фотоэлемента и чувствительного зеркального гальванометра.

Авторы приносят благодарность проф. Э. В. Шпольскому и Х. С. Багдасарьяну за ряд ценных советов, данных при проведении работы, а также Ю. Ш. Мошковскому за большую помощь, оказанную при осуществлении экспериментальной части исследования.

Научно-исследовательский кино-фотоинститут
Москва

Поступила 25. XII. 1946

* Прозрачность несенсибилизированной пластинки для желтого и зеленого света $\tau_{578} = 0{,}79$; $\tau_{546} = 0{,}76$.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Weigert, Photograph. Korresp., **70**, 1934, Beiträge, 41.
2. G. Eggert u. Noddek, Z. f. Phys., **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924.
3. G. Eggert u. Noddak, Z. f. Phys., **31**, 922, 1925.
4. G. Eggert u. Noddak, Z. f. Phys., **31**, 242, 1925.
5. H. Kieser, Z. f. wiss. Photogr., **26**, 1, 1928.
6. Feldman, Z. phys. Chem., **12**, 449, 467, 1931; **26**, 45, 1934.
7. E. Mutter, Z. f. wiss. Photogr., **26**, 194, 1929.
8. Leczynski, Z. f. wiss. Photogr., **24**, 261, 1926/27.
9. Tollert, Z. phys. Chem., A., **140**, 355, 1929.
10. Я. Бокиник и Ильина, Журн. физ. хим., VII, **287**, 1936.
11. S. Sheppard, Lambert a. Walker, Nature, **140**, 1096, 1937.
12. Х. Багдасарьян, Acta Physicochimica, **9**, 205, 1938.
13. Х. Багдасарьян, Успехи химии, VIII, 1617, 1939.
14. Forbs, J. Am. Chem. Soc., **52** 3139, 1930.
15. Я. И. Бокиник, Журн. физ. хим. **11**, 197, 1938.
16. М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, **30**, № 1—2, 1939.

ФОТОЛИЗ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КРАСИТЕЛЯМИ

С. М. Соловьев и П. А. Ямпольский

В предыдущей работе [1] нами было показано, что фотолиз Ag Br, сенсибилизированный красителями, будет определяться не только свойствами сенсибилизатора, но и действием выделенного серебра. Последний, участвуя в поглощении света, одновременно сенсибилизирует AgBr к свету с большими длинами волн. Эти наблюдения показали, что при определении квантового выхода, являющимся целью настоящего исследования, необходимо разделять фотохимические функции красителя и серебра.

Определения квантового выхода несенсибилизированного фотолиза AgBr производились многократно и привели к совершенно однозначным результатам. В то же время подобные исследования для сенсибилизированного фотолиза AgBr были проведены лишь в работах Шеппарда с сотрудниками [2] и Багдасарьяна [3]. Приближенные определения квантового выхода были сделаны еще ранее Эггертом и Бильцем [4]; Лирмейкерс [5] провел эксперимент, дающий возможность определить квантовый выход в зоне добавочной чувствительности для двух пленок: орто-и панхроматической.

Однако эти определения дают ограниченный материал для заключений как по числу самих измерений, так и по классам проанализированных красителей, оставляя эту проблему, быть может, наименее исследованной в ряду других проблем научной фотографии [6]. Кроме того, учет специфической роли металлического Ag в рассматриваемом процессе был недостаточен. Действительно, мы показали, что квантовый выход с достаточной надежностью может быть определен лишь в ограниченном интервале разложения AgBr, момент, не учитываемый предыдущими исследователями.

Багдасарьян [3] показал принципиальную возможность использования потенциометрического анализа, ранее примененного Фельдманом [7] для количественного определения выделенного металлического Ag в присутствии флюоресцеиновых красителей. Однако в его опытах с цианинами последние бромировались, вследствие чего нарушалась эквивалентность между Br-ионами и восстановленным Ag. Этим обстоятельством он и объясняет наличие «индукционного периода» на кривой фотолиза, полученной им с некоторыми красителями [3]. Нами было показано в опытах с красителями, что в случае невыцветающих красителей подобный «индукционный период» не наблюдался.

Поэтому нами были исследованы только те красители, которые (при требуемых экспозициях) не бромировались в процессе фотохимического разложения AgBr. Наиболее простой способ определения пригодности красителей заключался в следующем. Порошок бромистого серебра подвергался освещению синим светом так, чтобы выделялось то количество серебра, которое обычно выделяется при проведении фотолитических работ.

Вслед за тем порошок бромистого серебра растворялся в гипосульфите, краситель экстрагировался бутиловым спиртом, и на спектрофотометре определялось, выцвел краситель или нет.

Те из красителей, которые не выцветают, а следовательно, не бромируются, могут быть использованы для измерений.

В результате проведенных испытаний был выбран ряд красителей, над которыми в дальнейшем производились исследования.

Для большей точности подобный контроль был осуществлен непосредственно в процессе сенсибилизированного фотолиза AgBr.

Для исследования сенсибилизированного фотолиза бромистого серебра была сконструирована и собрана установка, позволяющая определять скорость восстановления металлического серебра под действием света. Установка состояла из источника света — ртутной лампы сверхвысокого давления и светофильтров, с помощью которых выделяются отдельные спектральные линии. Все исследование производилось для трех линий — 436mμ, 546mμ, и 579mμ. С помощью специально проградуированного фотоэлемента можно было производить измерение интенсивности светового потока в абсолютных единицах.

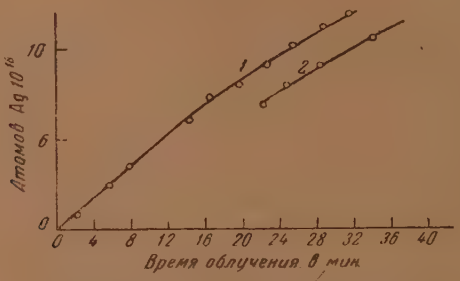


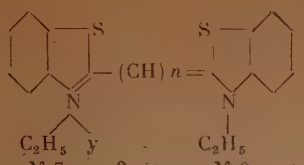
Рис. 1. Влияние Ag на кинетику фотолиза. Эритрозин, λ = 546 mμ

В качестве светочувствительной системы был использован порошок бромистого серебра в количестве 0,05*M* с добавленным к нему в качестве акцептора брома 0,01 *M* нитрита натрия. Порошок, осажденный в 200 мл воды, в процессе измерения непрерывно перемешивался.

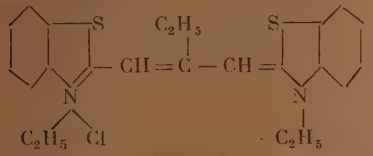
Для определения выделявшегося серебра применялся метод потенциометрического титрования с помощью серебряного электрода. Ошибка в измерениях не превышает 7%.

Как показали измерения, скорость образования серебра при длительном фотолизе начинает падать. Это уменьшение скорости должно произойти, как это следует из изложенного, вследствие поглощения света в металлическом серебре. Дальнейшим опытом было установлено, определяется ли уменьшение скорости только фильтрующим действием серебра или же при длительном освещении происходит выцветание красителя. Как видно из графика (рис. 1, кривая *1*), уменьшение скорости фотолиза начинается при общем количестве металлического серебра, равном $7{,}0 \cdot 10^{18}$ атомов. Если уменьшение скорости определяется только присутствием металлического серебра (а не выцветанием красителя), то, предварительно выделив это же количество серебра, с помощью облучения синим светом, а потом введя сенсибилизатор, мы с самого начала должны понизить скорость фотолиза. Измерения показали, что скорость фотохимической реакции в случае предварительной засветки синим светом (кривая *2*) такая же, как у кривой *1*. Таким образом, уменьшение скорости реакции определяется только фильтрующим действием серебра, в то время как количество красителя остается неизменным.

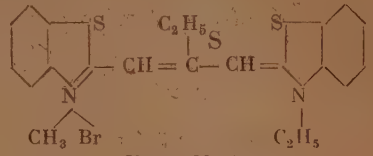
Квантовый выход определялся по методу, изложенному в предыдущем сообщении. В табл. 1 приведена величина квантового выхода для 13 красителей. Структурные формулы для цианиновых красителей (красители №№ 6—13) приводятся ниже.



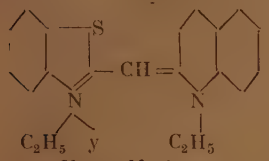
Крас. № 6: $n=1$; крас. № 7: $n=3$; крас. № 8: $n=5$; Крас. № 9: $n=7$.



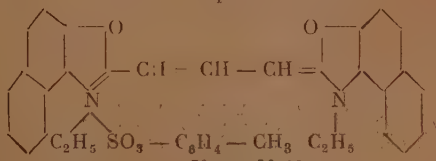
Крас. № 10



Крас. № 11



Крас. № 12



Крас. № 13

Для каждого сенсибилизатора измерения производились для трех длин волн (436, 546 и 578mμ).

В тех случаях, однако, когда краситель обладал слишком малым поглощением для данной линии, определение квантового выхода для этой линии становилось невозможным.

1. Влияние сенсибилизаторов на квантовый выход в зоне собственной чувствительности AgBr

Проведенные исследования фотолиза бромистого серебра показывают, что большинство сенсибилизаторов снижает квантовый выход реакции в зоне собственной чувствительности. Известно также, что большинство красителей, которые сенсибилизируют фотографическую эмульсию к длинноволновому излучению, понижает при этом чувствительность бромистого серебра к сине-фиолетовым лучам.

Явление объяснялось тем, что краситель, поглощая свет, к которому чувствительно AgBr, является, по существу, светофильтром. Эта точка зрения была подвергнута критике Гейзенбергом [8], который показал, что фильтровый эффект не может быть причиной столь сильного десенсибилизирующего эффекта. То же было подтверждено в работе Гороховского и Брейдо [9], которые исследовали спектральную чувствительность фотографических пластинок в области 250—450mμ, сенсибилизированных разными красителями. Они показали, что снижение чувствительности является постоянным во всем спектральном интервале и не зависит от характера поглощения света в красителе.

Лирмейкерс [5], исследуя концентрационную зависимость сенсибилизации для различных участков спектра, показал, что при оптимальной концентрации красителей начинается понижение собственной чувствительности. Не ясно, однако, обусловлено ли падение чувствительности уменьшением фотохимического выхода или же в данном случае проявляется десенсибилизирующее действие красителя, аналогично действию обычных десенсибилизаторов, сказывающееся в процессе проявления.

Проведенные нами измерения показывают, что из тринадцати испытанных красителей восемь ощутимо понижают квантовый выход в зоне собственной чувствительности.

Если сопоставить величину квантового выхода для $\lambda=436$ mμ с фотографической эффективностью красителей, то можно отметить следующее.

Располагая красители флюоресцеинового ряда по возрастанию их сенсибилизирующих свойств, мы получим последовательность: флюоресцеин, эозин, эритрозин, родамин-В. Квантовый выход в зоне собственной чувствительности падает с ростом фотографической эффективности. Аналогично ведут себя цианиновые красители №№ 11, 7 и 13: с возрастанием их сенсибилизирующих свойств φ уменьшается. Такие красители, как №№ 5, 6, 8, 12, повышают собственную чувствительность бромистого серебра; как видно из табл. 1, они не понижают или слабо понижают φ в сине-фиоле-

Таблица 1

№ красителя	Наименование красителя	Квантовый выход			λ-максимум сенсибилизации
		436 mμ	546 mμ	578 mμ	
1	Флюоресцеин	0,98	—	—	Собственная чувствительность
2	Эозин	0,76	0,09	0,06	550 mμ
3	Эритрозин	0,75	0,20	0,07	560 mμ
4	Родамин Б	0,72	0,22	0,26	590 mμ
5	Акридинораж	1,00	0,21	0,04	530 mμ
6	3,3′-Диэтилтиацианиниодид	0,97	—	—	Собственная чувствительность
7	3,3′-Диэтилтиакарбоцианиниодид	0,75	—	0,27	595 mμ
8	3,3′-Диэтилтиадикарбоцианиниодид	0,88	—	—	Больше 600 mμ
9	3,3′-Диэтилтиатрикарбоцианиниодид	0,75	—	—	810 mμ
10	3,3′-Диэтил-9-этилтиакарбоцианинхлорид	0,71	0,08	0,10	560 mμ
11	3,3′-Диметил-9-этилтиакарбоцианинбромид	0,84	—	0,11	620 mμ
12	3,3′-Диэтил-тиахинопсевдоцианиниодид	0,97	0,16	—	530 mμ
13	3,3′-Диэтил-4, 5, 4′, 5′-дибензооксакарбоцианин-паратолуолсульфонат	1,00	0,14	0,05	555 mμ

товой части спектра. Таким образом, на примере шести красителей-ортохромов можно предположить, что рост сенсибилизирующих свойств красителя связан с усилением его тормозящего действия в области собственной чувствительности. Нужно отметить, что краситель № 13 является исключением: несмотря на высокую фотографическую эффективность, он не понижает квантового выхода.

Есть основания предполагать, что такой характер действия сенсибилизаторов для различных участков спектра есть явление общее, свойственное не только фотографическим сенсибилизаторам. Так, например, Шпольским [10] было показано, что при возбуждении реакции Эдера лучами Рентгена красители, которые сенсибилизируют к видимой области спектра (эозин, эритрозин и пр.), вызывают тормозящий эффект при ничтожных концентрациях.

2. Квантовые выходы в зоне сенсибилизации

Значения для квантовых выходов реакций, сенсибилизированных исследованными нами красителями, колеблются в пределах от 0,04 до 0,27.

Для сопоставления фотографических и фотохимических свойств красителей нами были сенсибилизированы купанием диапозитивные фотопластинки и на спектрографе Хилгера сняты спектрограммы полученных фо-

тослоев. В последней графе табл. 1 приведены значения для длины волны, соответствующей максимуму сенсибилизации.

Спектральная чувствительность фотографической пластинки должна быть пропорциональна произведению фотохимического выхода и количества поглощенного света. Так как максимум сенсибилизации совпадает с максимумом поглощения красителя, адсобрированного на бромистом серебре, то можно было бы ожидать, что вообще весь ход кривой спектральной чувствительности связан с кривой спектрального поглощения. Лирмейкерс в цитированной выше работе показал, что для одной панхроматической эмульсии кривые поглощения света и кривые чувствительности параллельны, тогда как для другой эмульсии такого параллелизма не наблюдалось.

Если мы сопоставим относительные значения величины квантовых выходов для двух длин волн (546 и 578 mμ) с положением максимума чувствительности, то мы обнаружим соответствие между этими величинами. Величина квантового выхода больше в области максимума сенсибилизации, чем в другом участке спектра.

Работами Натансон [11] и Лирмейкерса [5] было показано совпадение максимума поглощения красителя, адсорбированного на AgBr, и максимума сенсибилизации. На основании этих опытов можно было бы предположить, что максимум чувствительности может определяться лишь спектральным поглощением адсорбированного красителя. Отмеченный нами факт говорит, однако, о том, что изменение чувствительности по спектру определяется изменением не только поглощения света, но и квантового выхода.

Нами было испытано более десяти красителей, различных по строению и по их сенсибилизирующей эффективности. Было обнаружено, что фотохимические выходы для этих красителей отличаются значительно меньше, нежели их фотографические свойства.

Кроме первичного акта поглощения света и восстановления металлического серебра, фотографический процесс включает в себя также и процесс проявления. В связи с этим имеет первостепенное значение ряд факторов, как, например, состояние поверхности кристалла, ее заряд и пр. Результаты, полученные нами, показывают, что сенсибилизирующие свойства красителей должны зависеть не только от фотохимической эффективности, но и от ряда других его физико-химических свойств, которые создают более или менее благоприятные условия для формирования скрытого изображения в бромистом серебре.

Выводы

Фотолитически исследованы 13 флюоресцеиновых и цианиновых красителей. Установлено, что большинство из них понижает квантовый выход в области собственной чувствительности бромистого серебра. Для большинства красителей степень понижения φ тем больше (от 1 до 0,72), чем лучшими сенсибилизаторами они являются.

Значения квантовых выходов в зоне добавочной чувствительности для разных красителей лежат в интервале 0,04—0,27.

Для некоторых красителей квантовый выход уменьшается с ростом длины волны, для других красителей он увеличивается. Показано, что изменение φ для большинства красителей происходит в том же направлении, что и изменение спектральной чувствительности фотослоев, сенсибилизированных этими красителями.

Научно-исследовательский
кинс-фотоинститут
Москва

Поступила
25. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ямпольский и С. М. Соловьев, Фотолиз AgBr. Данный номер.
2. S. Sheppard, P. Lambert, R. Walker, J. Chem. Phys., **7**, 265, 1939.
3. Х. С. Багдасарьян, Acta Physicochimica, **9**, 205, 1938.
4. J. Eggert a. Biltz, Trans. Far. Soc., **34**, 892, 1938.
5. J. Leermakers, J. Chem. Phys., **5**, 889, 1937.
6. Fortschritte der Photographie, Herausg. Stenger u. Staude, **3**, 168, 1944.
7. Feldmann, Z. phys. Chem., **12**, 449, 467, 1931; **26**, 45, 1934.
8. E. Heisenberg, Wiss. Veröff. Agfa, **3**, 115, 1933.
9. Е. Брейдо и Ю. Н. Гороховский, ДАН СССР, **39**, 395, 1943.
10. Э. Я. Шпольский и Гришкун, Журн. физ. хим., **19**, 107 1945.
11. С. В. Натансон, Nature, **140**, 197 1937.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

П. В. Зимаков

Уже давно было отмечено [1], что молекулярная рефракция $MR_{оэ}$ окиси этилена, определяемая по формуле Лоренц-Лорентца

$$MR_{оэ} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

хорошо согласуется со значением ее, получаемым в виде суммы атомных рефракций атомов, образующих молекулу окиси этилена:

$$MR_{оэ} = 4AR_H + 2AR_C + AR_O.$$

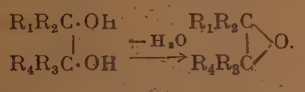
Ауэрс приводит сопоставление экспериментального и вычисленного значений молекулярной рефракции окиси этилена [1]:

Молекулярная рефракция окиси этилена	MR_α	MR_D
Рассчитана как сумма атомных рефракций	10,83	10,88
Определена Перкиным по формуле Лоренц-Лорентца	10,91	10,95
Определена Ауэрсом по формуле Лоренц-Лорентца	10,96	11,01

Брюль [2], сделав тщательное сопоставление рассчитанного и опытного значений молекулярной рефракции эпихлоргидрина, также отметил почти полное их совпадение.

Аналогичные сопоставления для многих других α-окисей приводят к таким же результатам* (см. таблицу на стр. 914).

Эти факты Брюль и Ауэрс рассматривали как подтверждение правильности формул строения для α-окисей, изображающих эти соединения как внутренние эфиры соответствующих гликолей:



Есть, однако, два обстоятельства, лишающие точку зрения Брюля и Ауэрса обоснованности и указывающие на ошибочность их расчетов молекулярных рефракций α-окисей.

Обстоятельства эти связаны с учетом инкремента рефракции трехчленного кольца и выбором значения атомной рефракции кислорода для гетероцикла α-окисей.

Первоначально Чугаев [5], а затем Остлинг [6] и Эйзенлор [7] отвергли, как неправильное, утверждение Брюля [8] о том, что состояние напряже-

* Сопоставления выполнены В. А. Покровским; приводим из них только некоторые.

Название α-окиси	Формула строения	Значения MR		Литература
		опр. по формуле; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	рассчитаны как ΣA	
Окись пропилена	$H_2C—CH—CH_3$ (O)	15,67	15,50	3
Окись *н*-бутилена	$H_2C—CH—CH_2CH_3$ (O)	20,18	20,12	3
Глицид	$H_2C—CH—CH_2 \cdot OH$ (O)	17,35	17,02	4
Эпихлоргидрин	$H_2C—CH—CH_2 \cdot Cl$ (O)	20,56	20,44	2

ния в циклических молекулах не отражается на значении молекулярной рефракции таких соединений. Исследованиями этих авторов было показано, что трехчленный цикл атомов (углерода) имеет свой инкремент рефракции подобно инкрементам двойной и тройной связей, хотя и меньший по величине.

Значение инкремента молекулярной рефракции для трехчленного цикла (циклопропана) было определено как + 0,7(для линии D натрия) [5].

Трехчленный гетероцикл окиси этилена должен иметь тот же самый инкремент молекулярной рефракции, как и трехчленный изоцикл, т. е. +0,7. Это следует из установленной неизменности энергии напряжения циклических молекул при замене в них группы CH_2 атомом кислорода [9].

Энергетическую однозначность напряжения гетероцикла окиси этилена и изоцикла циклопропана особенно убедительно подтверждает тот факт, что при вычислении парахора для соединений обоих этих классов пользуются одним и тем же значением структурного инкремента для трехчленного гетероцикла и для трехчленного изоцикла—значением 16,7 [10].

Отсюда очевидно, что нельзя вычислять молекулярные рефракции окиси этилена и других α-окисей, не учитывая значения 0,7 — инкремента рефракции для их трехчленного гетероцикла, а выполненные Брюлем, Перкиным и Ауэрсом расчеты следует признать неправильными. Хорошие совпадения, полученные этими исследователями для вычисленных и опытных значений молекулярных рефракций, следует признать случайными и обусловленными тем, что при этих вычислениях принималось неправильное значение атомной рефракции кислорода для молекулы окиси этилена.

При выполнении расчета молекулярной рефракции окиси этилена с учетом значения инкремента рефракции ее гетероцикла (+0,7) и при употреблении значения атомной рефракции кислорода, какое он имеет в простых эфирах, как это делалось до сего времени, значение молекулярной рефракции не совпадает с опытной величиной: $MR_{оэ} = 2AR_C + 4AR_H + AR_O +$ инкр$= 2 \times 2{,}418 + 4 \times 1{,}1 + 1{,}643 + 0{,}7 = 11{,}579$.

Опытное значение $MR_{оэ}$ (по Ауэрсу) = 11,010.

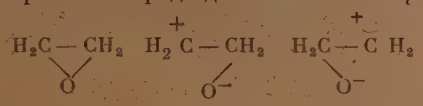
Для других α-окисей при таком расчете их молекулярных рефракций также не получается совпадения между рассчитанными и опытными значениями. Рассчитанные значения получаются больше, чем опытные, примерно на одну и ту же величину, около 0,6.

В чем причина такого несовпадения? Для ответа на этот вопрос следует обратиться к рассмотрению значений атомных рефракций кислорода, которые он получает в разных атомных группировках. Как известно, атомная рефракция, в противоположность парахору, в сильнейшей степени зависит от валентного состояния атома и характера осуществляемых им связей; поэтому кислород, как элемент, который может находиться в нескольких валентных состояниях и осуществлять весьма различные по своему характеру связи с другими атомами, имеет для атомной рефракции несколько значений. По Эйзенлору, атомная рефракция кислорода может получать следующие значения [11]:

	Группировка	AR_O
Для карбонильных соединений . .	C=O	2,211
Для простых эфиров	C>O<C	1,643
Для гидроксильных соединений . .	C—O—H	1,525

При расчете молекулярной рефракции окиси этилена до сих пор пользовались значением атомной рефракции кислорода 1,64, несмотря на то, что окись этилена по своим свойствам совсем не похожа на простые эфиры, о чем хорошо знал уже Брюль [12] и даже Вюрц [13].

Недавно [14] было показано, что и по характеру внутримолекулярных связей окись этилена является соединением особого типа, свойства которого определяются наличием среди ее валентно-резонансных структур полярных форм, в которых кислород одновалентен и отрицательно заряжен:



Таким образом, становится очевидным, что нет решительно никаких оснований приписывать кислороду в молекуле окиси этилена такое же значение его атомной рефракции (1,643), каким пользуются при расчетах молекулярных рефракций простых эфиров.

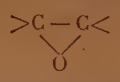
Правильное значение атомной рефракции кислорода для окиси этилена следует рассчитать, взяв сумму атомных рефракций атомов, образующих молекулу окиси этилена (кроме кислорода), прибавить к этой сумме значение инкремента рефракции для трехчленного цикла и приравнять всю сумму опытному значению молекулярной рефракции окиси этилена, уменьшенному на искомое значение атомной рефракции кислорода:

$$2AR_C + 4AR_H + \text{инкр}_{C-C\,(O)} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} - AR_O;$$

$$2 \times 2{,}418 + 4 \times 1{,}1 + 0{,}7 = 11{,}010 - AR_O$$

$$AR_O = 11{,}010 - 9{,}936 = 1{,}074.$$

Таким образом, к употреблявшимся до сего времени и вышеприведенным значениям атомной рефракции кислорода следует добавить еще одно новое значение его атомной рефракции, 1,074, которое кислород получает в гетероциклической группировке α-окисей:



Естественно, что, пользуясь этим новым значением атомной рефракции кислорода, которое меньше прежнего на величину, близкую к 0,6,

$$1{,}643 - 1{,}074 = 0{,}569,$$

расчет значений молекулярных рефракций α-окисей можно выполнять вполне правильно с учетом значения инкремента рефракции для α-гетероцикла (7).

Любопытно, что новое значение атомной рефракции кислорода (1,074) может быть с успехом использовано при расчете молекулярной рефракции соединения другого класса — фурана.

В 1894 г. Назини и Каррара [15] обратили внимание на ту особенность молекулярной рефракции фурана, что экспериментальное ее значение и вычисленное по правилу аддитивности, как сумма атомных рефракций, заметно различаются:

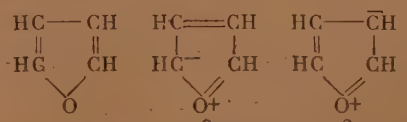
Молекулярная рефракция фурана

	Вычислена по формуле; $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	Получена как сумма атомных рефракций	Разница
Для линии H_α по Назини и Каррара . .	18,42	19,22	+0,8
Для линии D *	18,52	19,18	+0,66

* Пересчитано нами.

Объяснения этому странному факту до сих пор не было дано. Обратимся к химическим свойствам фурана. Кислотами он расщепляется очень легко; щелочи на него практически не действуют; многими свойствами весьма напоминает ароматические соединения. Так, бром не присоединяется к двойным связям фурана, а замещает два его водорода с образованием 2,5-дибромфурана.

При энергичном окислении фуран превращается в малеиновую кислоту, т. е. окисление также идет по местам 2,5. Фуран способен обменивать свой кислород на другие электроотрицательные заместители при пропускании его пара в смеси с аммиаком или сероводородом над окисью алюминия [16], превращаясь соответственно в тиофен или пиррол. Паулинг указал на наличие резонанса в молекуле фурана и вычислил его энергию в 23 калории [17]. Им же были предложены изображения для участвующих в резонансе структур [18]:

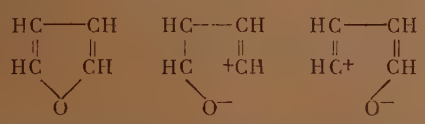


2 структуры 2 структуры

Действительные химические свойства фурана находятся, однако, в противоречии с изображением его строения с помощью вышеприведенных структур Паулинга.

Химические реакции фурана указывают на электроотрицательный характер кислорода в его молекуле, а Паулинг приписывает кислороду положительный заряд. Химические свойства фурана обнаруживают повышенную реакционную способность только двух атомов водорода фурана, связанных с углеродами, стоящими в положениях 2 и 5, а по изображению Паулинга, и водород, связанный с атомами углерода в положениях 3 и 4, должен обладать такой же реакционной способностью. Возможность замещения атомов водорода фурана (в положениях 2 и 5) атомами брома указывает на электроположительный характер этих атомов углерода, тогда как Паулинг приписывает им электроотрицательный характер.

Действительные химические свойства фурана приводят к изображению его строения с помощью резонансных структур, включающих структуры с электроотрицательным кислородом:



К такому же изображению строения резонансных структур фурана пришли Сыркин и Дяткина на основе изучения его дипольного момента [19].

Такое изображение строения фурана хорошо согласуется с его химическими свойствами и заставляет при расчете молекулярной рефракции фурана взять значение атомной рефракции кислорода таким, каким это значение было выведено выше для α-окисей, т. е. 1,074, а не 1,657, как делали Назини и Каррара в их расчете.

Значение молекулярной рефракции фурана получается тогда следующим образом:

4C	9,672
4H	4,400
2(=)	3,466
1O	1,074
	18,612

Сопоставляя это значение молекулярной рефракции фурана с экспериментальным, мы видим, как хорошо оно с ним согласуется, к чему не приводили прежние расчеты.

Молекулярная рефракция фурана

Вычислена по формуле: $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ (опытное значение)	Получена как сумма атомных рефракций	
	с новым значением атомной рефракции кислорода	по Назини и Каррара
18,52	18,612	19,18

Поступила
10. X. 1946

Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Perkin, J. Chem. Soc., **63**, 489, 1893; K. Auwers, Ann., 415, 98, 1918.
2. J. Brühl, Ber., 24, 661, 1891.
3. H. Moureu, M. Dode, Bull. (5), 4, 281, 1937.
4. Н. Прилежаев, Ber., **42**, 4813, 1909.
5. Л. Чугаев, Ber., **33**, 3122, 1900.
6. J. Oestling, J. Chem. Soc., **101**, 457, 1912.
7. T. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart, 1912, S. 135—137.
8. J. Brühl, Ber., **25**, 2638, 1932.
9. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, стр. 73, 1933; С. Гольдшмидт, «Стереохимия», стр. 63, 1940; Н. Доминин, Строение циклических соединений в свете теории напряжений, стр. 158, 1936.
10. S. Sugden, H. Wilkins, J. Chem. Soc., **139**, 47, 192; Д. Курсанов, Успехи химии, **2**, 135, 1933.
11. См. ссылку 7 стр. 48.
12. J. Brühl, Ber., **24**, 650, 1891.
13. A. Würtz, Ann., **116**, 249, 1860.
14. П. Зимаков, Журн. физ. хим., **20**, 133, 1946; Acta Physicochimica, **21**, 401, 1946.
15. Nasini, Carrara, Gazz. Chim. Ital., **24**, I, 256, 1894; Z. phys. Chem., **17**, 539, 1895.
16. Юрьев, Ber., **69**, 440, 1936.
17. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, p. 130.
18. Ibid., p. 208.
19. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекулы, стр. 146, 1946.

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ НА АКТИВИРОВАННУЮ АДСОРБЦИЮ

С. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская

Положение никеля в периодической системе элементов и физические свойства закиси никеля дают достаточно оснований ожидать от этого окисла резко выраженной каталитической активности при разнообразных реакциях и, в первую очередь, при реакциях окисления и восстановления [1].

Как показывает опыт, в некоторых случаях, например при каталитическом разложении нестойких кислородных соединений ($KMnO_4$, HgO и др.), эти ожидания полностью оправдываются: в ряду катализаторов, построенном на основании сравнения активности различных окислов и солей при одних и тех же внешних условиях, закись никеля иногда оказывается даже на первом месте [2,3]. Интересно провести параллель между этими данными и данными Ипатьева старшего, который в своих ранних работах многократно пользовался закисью никеля в качестве катализатора и обнаружил большую эффективность этого окисла для ускорения ряда органических и неорганических реакций* [4,5].

Несмотря на наличие ряда таких наблюдений, закись никеля, в противоположность металлическому никелю, не получила сколько-нибудь заметного распространения в качестве промышленного катализатора или составной части таких катализаторов [6], и в физико-химической литературе отсутствуют подробные исследования каталитических и адсорбционных свойств этого окисла.

Выбрав по соображениям, приведенным в другом месте [7], закись никеля в качестве одного из объектов для проверки концепции, выдвинутой одним из авторов [8], мы были вынуждены для каждой новой реакции начинать с исследования кинетики процесса и адсорбции компонентов на наших пиролитических контактах.

По теории пересыщения одним из ведущих факторов в генезисе активных контактов явится избыточная свободная энергия процесса приготовления. Это предположение в качественной форме подтверждается рядом литературных данных [9]. Применительно к каталитическим процессам исследовательской задачей является не столько обнаружение этого влияния, сколько уточнение характера связи пересыщения реакций с активностью контакта и выявление факторов, благоприятствующих использованию пересыщения. В противоположность этому нам совершенно неизвестны опытные данные, на основании которых можно было бы, хотя бы в самых общих чертах, проследить за влиянием избыточной энергии процесса приготовления на адсорбционную «активность» твердых тел. Между тем, изучение этого вопроса и сопоставление изменений адсорбционных свойств с каталитическими свойствами твердых тел при одних и тех же изменениях генетических факторов могло бы дать многое для конкретизации механизма влияния пересыщения. Такое положение вопроса побудило нас опуб-

---

* В работах Ипатьева нередко условия благоприятствуют переходу закиси никеля в металлический никель, что умаляет значение его результатов для интересующего нас вопроса.

ликовать наблюдения о влиянии пересыщения на адсорбцию ряда газов на закиси никеля, накопившиеся при исследовании изменения каталитической активности этого окисла по отношению к простейшим реакциям низкотемпературного окисления.

Как будет видно из дальнейшего, несмотря на неполноту и несистематичность этих данных, они позволяют сделать несколько существенных выводов и показывают целесообразность специальных экспериментальных работ по вопросу о влиянии условий генезиса на адсорбционные свойства твердого тела.

1. Методика эксперимента

Закись никеля готовилась термическим разложением карбоната никеля, полученного из сульфата осаждением. Во время разложения давление углекислого газа поддерживалось постоянным. Чем ниже было давление углекислоты p, тем выше свободная энергия (пересыщение) генетической реакции при заданной температуре T, которой соответствует определенное равновесное давление углекислоты π:

$$\Delta F = RT \ln \frac{\pi}{p}. \tag{1}$$

Кроме парциального давления p, на величину пересыщения влияет T, слабо через множитель T, который в явном виде входит в уравнение (1), а сильно — через равновесное давление

$$\pi = \pi_0 e^{-Q/RT}, \tag{2}$$

причем, по оценкам Добычина [10], тепловой эффект диссоциации карбоната никеля $Q \approx 20$ kcal/mol. Следовательно, пересыщение реакции быстро растет с температурой.

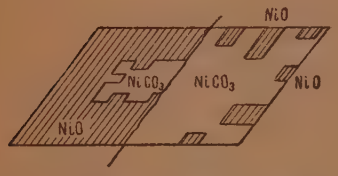


Рис. 1. Справа: схема начала процесса разложения $NiCO_3$ от отдельных центров; слева: процесс послойного продвижения реакции внутрь исходного кристалла

Упругость пара углекислоты регулировалась температурой криостата, в который погружался отросток широкой трубки, служившей внешним кожухом для весов Мак-Бэйна — Бекра.

Препарат карбоната никеля, подвергавшийся пиролизу, помещался на чашечку этих весов и оставался на этих весах при всех дальнейших опытах по определению активности, по измерению адсорбции и т. д. Условия приготовления закиси никеля и тренировки, выработанные для устранения отравляющего действия углекислого газа, совпадают с описанными в предыдущей публикации [7].

Разложение карбоната никеля по своей топографии и кинетике должно быть отнесено к группе центростремительных реакций [7] (см. схему 1).

При получении катализатора посредством центростремительных реакций наиболее ответственным периодом является начало процесса, во время которого образуется внешняя корка продуктов реакции. Катализатор, образующийся позже под слоем продуктов, менее активен и менее доступен.

Изучение адсорбции происходило при пониженных давлениях—от 10^{-4} мм ртутного столба и до 10 мм, в статической методике частью — по падению давления и частью — по привесу на весах Мак-Бэйна — Бекра.

2. Адсорбционные характеристики закиси никеля

При низких температурах закись никеля сорбирует большинство газов молекулярно (N_2, CO, CO_2 и т. д.). Только для кислорода наблюдается более глубокий процесс, связанный с растворением кислорода в решетке

и с его диссоциацией [11]. Изотермы адсорбции имеют вид, характерный для адсорбции на активных окислах. При малых заполнениях данные укладываются в параболическую изотерму, а при больших заполнениях — в уравнение Лангмюира [11]. Подробнее это будет изложено в другой публикации. Снимая изотермы адсорбции, при подходящем сочетании давления газа и температуры удается получить изотермы с резко выраженным пологим переходом к полимолекулярности. Из этих изотерм можно рассчитать значения удельных поверхностей. Пример начала таких изотерм дан на рис. 2.

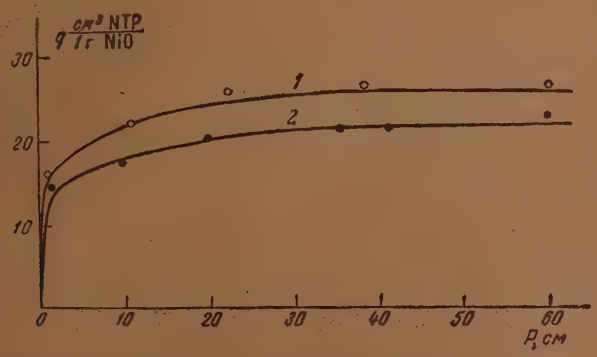


Рис. 2. Адсорбция CO_2 при больших давлениях на препаратах закиси никеля при 23° С

Кривая 1—на препарате, полученном при $P_{CO_2} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ мм; кривая 2—на препарате, полученном при $P_{CO_2} \approx 10$ мм

Из рис. 2 видно, что на препаратах, полученных при весьма различных парциальных давлениях CO_2 — в $3 \cdot 10^{-3}$мм и соответственно в 10 мм, изотермы в средней части и в конце расположены весьма близко друг к другу. Различия в удельных поверхностях при этом не могут превышать несколько десятков процентов от удельной поверхности менее активного препарата. Абсолютная величина поверхности может быть примерно оценена как $5 \cdot 10^5$ см²/г для активного препарата и $4 \cdot 10^5$ см²/г —для неактивного (приняв площадь, приходящуюся на 1 молекулу CO_2, равной 10^{-15}см²). Учитывая большие различия в свободной энергии процесса приготовления, равные соответственно 12 000 кал/моль катализатора и 3500 кал/моль катализатора, естественно сделать вывод, что значительные вариации энергии пересыщения, вызванные изменением давления углекислого газа во время разложения карбоната, мало влияют на величину удельной поверхности окисла. При этих условиях более точное, но и более кропотливое измерение абсолютной величины поверхности хотя бы методом Эмметта — Брюнауэра — Теллера не представлялось интересным.

В противоположность величине удельной поверхности степень неоднородности поверхности по теплотам молекулярной адсорбции заметно изменяется с пересыщением генетической реакции. Еще более резкие различия наблюдаются у сравниваемых препаратов по кинетике активированной сорбции.

Как отмечалось выше, нам не известны детальные исследования активированной адсорбции газов на закиси никеля, хотя отдельные ценные наблюдения над этой системой встречаются в литературе. Так, в частности, Бентон наблюдал аномальный температурный ход, характерный для активированной сорбции при поглощении окиси углерода закисью никеля [12]. Имеются наблюдения о растянутом во времени поглощении кислорода и т. д., однако все эти данные недостаточны для конкретных выводов по интересующему нас вопросу.

3. Активированная адсорбция окиси углерода

При соприкосновении закиси никеля с окисью углерода в области температур от 0° С и выше наблюдается характерная активированная адсорбция. При длительном наблюдении на препаратах, приготовленных при высоких пересыщениях, активированную адсорбцию окиси углерода удается обнаружить и при значительно более низких температурах.

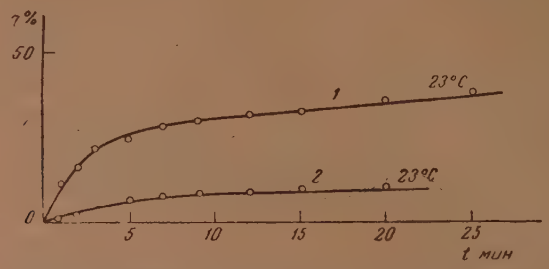


Рис. 3. Кинетика адсорбции CO на закиси никеля, полученной при $P_{CO_2} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ мм (кривая *1*) и при $P_{CO_2} \approx 10$ мм (кривая *2*)

На рис. 3 приведены две типичные кривые, снятые при 23° С. Кривая *1* относится к препарату, полученному при пересыщении порядка 12 000 кал/моль, кривая *2* — к препарату, полученному при пересыщении порядка 3500 кал/моль. Взяв в качестве величины, характеризующей скорость адсорбции, $\frac{1}{t_q}$, выражающую время, требующееся для поглощения q% от монослоя, легко показать, что скорость поглощения на препарате, полученном при высоком пересыщении, в десятки раз превосходит скорость для препарата, полученного при низком пересыщении, причем это отношение растет с ростом q.

Таблица 1

Зависимость скорости адсорбции CO на образцах, приготовленных при различных пересыщениях, от величины адсорбции

q % монослоя	$\frac{1}{t_а}$ для активного образца	$\frac{1}{t_н}$ для неактивного препарата	$V_1/V_2 = \frac{t_н}{t_а}$
2,4	3,00	0,677	4,45
5,7	1,82	0,27	6,73
8,5	1,23	0,11	11,15
10,4	0,965	0,0675	14,20

Отметим систематический рост отношения V_1/V_2 с ростом q.

Сходная картина наблюдается и при других температурах; но чем выше температура опыта, тем меньше различия между двумя препаратами в отношении скорости активированной адсорбции. Это дает основание предполагать, что различие в скоростях адсорбции на двух препаратах в основном обусловлено различием в энергиях активации процесса.

Кинетика активированной адсорбции окиси углерода не укладывается в уравнения, характерные для однородных поверхностей, и, напротив, хорошо описывается логарифмическим уравнением

$$q \approx \lg t, \tag{3}$$

которое при малом отношении $\frac{t_{max}}{t_{min}}$, типично для поверхностей с широким распределением по энергиям активации. При большом диапазоне t этот же закон говорил бы в пользу частного типа распределения — широко равномерного распределения. Но при диапазоне $\lg t_{max} - \lg t_{min} \approx \approx 1{,}0$ такой вывод был бы произвольным, и весьма возможно, что при большем диапазоне t выявились бы признаки экспоненциального гиперболического и т. д. распределения [13].

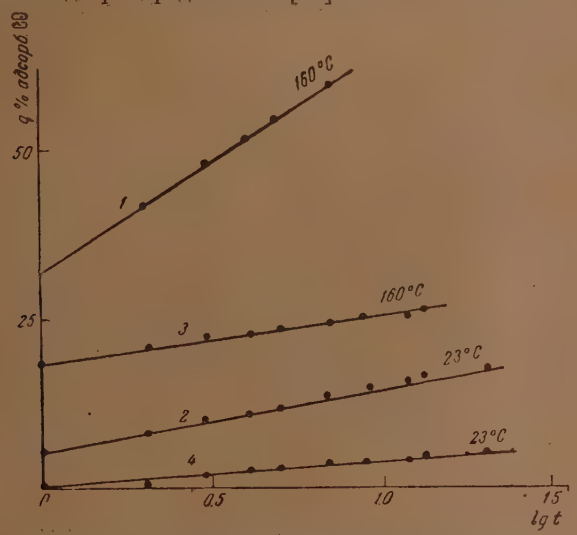


Рис. 4. Кинетика активированной сорбции окиси углерода при 160° и 23° С, характеризующаяся уравнением $q \approx \lg t$

Кривые 1 и 2 — $P_{CO_2} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ мм, кривые 3 и 4 — $P_{CO_2} \approx 2$ мм

На рис. 4 кривые *1* и *2* относятся к препарату, полученному при высоких пересыщениях, а кривые *3* и *4* — к препарату, полученному при малых пересыщениях.

Из хода скорости по времени $w = \frac{dq}{dt} = w_0 e^{-\alpha q}$ нетрудно подсчитать w_0, т. е. начальную скорость процесса для разных температур и разных препаратов. Нанеся $\ln w_0$ на график, как функцию обратной температуры, $\frac{1}{T}$ можно легко убедиться (рис. 5), что температурная зависимость начальной скорости в этом интервале температуры экспоненциальна и что энергии активации, получающиеся из угловых коэффициентов прямых $\ln w_0\left(\frac{1}{T}\right)$, разные для препаратов, полученных при разных пересыщениях. В частности, по рис. 5 для препарата, приготовленного при пересыщении порядка $\sim 12\,000$ кал, начальная энергия активации E_0 равна примерно 3500 кал/моль, а для препарата, полученного при малом пересыщении, порядка 3500 кал/моль, E_0 превышает 7500 кал/моль. Нетрудно показать сходным образом, что дифференциальные энергии активации E_0

плавно растут с ростом заполнения поверхности окисью углерода. Очень любопытно пересечение прямых $\ln w_0\left(\frac{1}{T}\right)$ для препаратов разной активности, указывающее на существование значительных различий в величине предэкспоненциального множителя и на рост последнего с ростом E_0.

Нельзя не заметить, что поведение закиси никеля в отношении кинетики активированной адсорбции окиси углерода весьма похоже на кинетику аналогичного процесса на двуокиси марганца. Повидимому, одинаковы и глубокие причины наблюдаемой картины: неоднородности поверхности по $E_{адс}$ и начала адсорбции с участков с минимальными E. Совершенно новым является обнаруженное

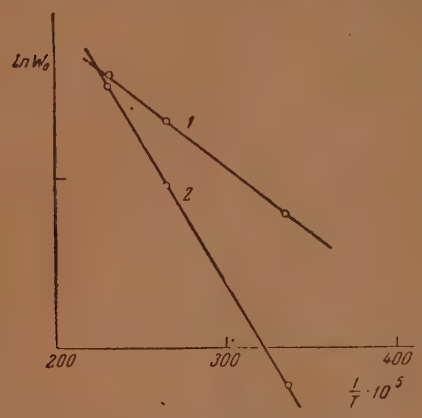


Рис. 5. Температурная зависимость начальных скоростей активированной адсорбции окиси углерода на закиси никеля, полученной

1—при $P_{CO_2} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ мм, $E_0 = 3570$ кал/моль, 2—при $P_{CO_2} \approx 2$ мм, $E_0 = 7600$ кал/моль

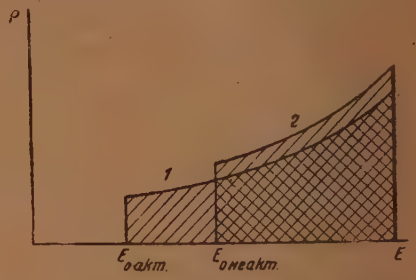


Рис. 6. Схема распределения участков по энергиям активации для препаратов, полученных: при высоком пересыщении (активный препарат, кривая 1), при низком пересыщении (малоактивный препарат, кривая 2)

различие в скоростях и в E_0 для препаратов, полученных при разных пересыщениях. С ростом последнего энергия активации адсорбционного про-

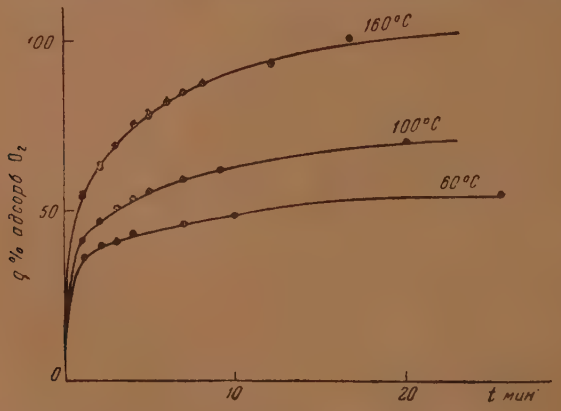


Рис. 7. Кинетика активированной адсорбции кислорода на закиси никеля, полученной при $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-3}$ мм при разных температурах

цесса понижается и начало распределения сдвигается в сторону малых E_{min}, т. е. в сторону более высоких активностей (рис. 6).

Сходство с активной двуокисью марганца в отношении адсорбции сохраняется и для других газов и паров — кислорода, углекислоты и т. д.

В частности, для закиси никеля существует медленная адсорбция кислорода (рис. 7), ускоряющаяся с повышением температуры и следующая неплохо диффузионному уравнению $q \sim \sqrt{t}$ (рис. 8). Диапазон времени в этих

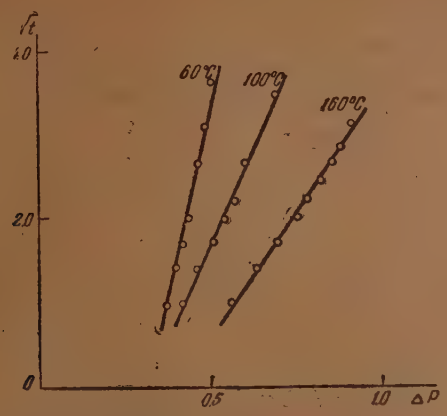


Рис. 8. Кинетика сорбции кислорода, характеризующаяся диффузионным уравнением

опытах недостаточен для окончательного суждения, но для O_2, заведомо растворяющегося в решетке, такая кинетика правдоподобна. Необходимо подчеркнуть, что для поглощения кислорода абсолютные скорости процесса значительно выше для препаратов, полученных при более высоких пересыщениях (рис. 9).

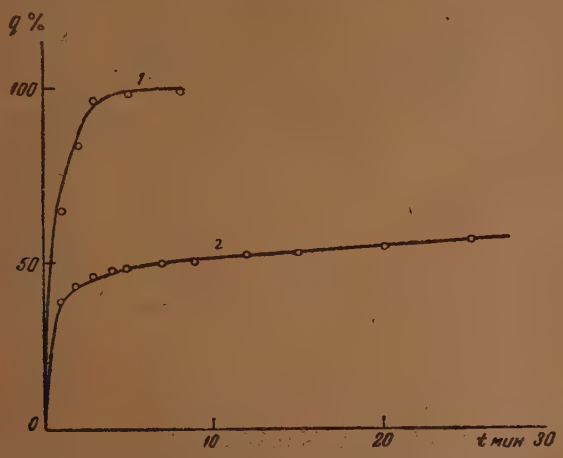


Рис. 9. Кинетика адсорбции кислорода при 23° С на закиси никеля, полученной при

1 — $P_{CO_2} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ мм, 2 — $P_{CO_2} \approx 10$ мм

Из прочих изученных газов водород ведет себя сходно с окисью углерода. Начиная с 0° С наблюдается заметная активированная адсорбция, кинетика которой следует в небольших интервалах логарифмическому уравнению (рис. 10), причем наблюдаются резкие различия между препаратами, полученными при разных пересыщениях.

4. Обсуждение результатов

Изложенные выше данные показывают большую чувствительность активности закиси никеля в процессе активированной адсорбции изученных газов (CO, O_2 и H_2) к пересыщению генетической реакции.

В согласии с теорией, высказанной одним из нас, с ростом пересыщения активность быстро возрастает, причем одновременно падает начальная энергия активации, т. е. рост пересыщения создает новые, более активные центры на неоднородной поверхности.

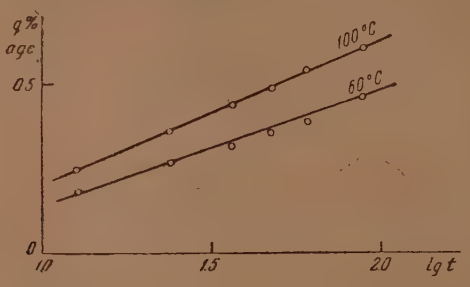


Рис. 10. Кинетика сорбции водорода, характеризующаяся уравнением $q \approx \lg t$

Второй интересной особенностью этих данных является большое сходство адсорбции газов, описанной в этой работе для закиси никеля, с адсорбцией их на двуокиси марганца по более старым данным. Повидимому, закономерности, установленные в свое время для двуокиси марганца [14], являются типичными для активных окислов, и можно ожидать близких результатов и для ряда других систем: например для окиси хрома, окислов кобальта, железа и др.

Этот вывод был в последнее время полностью подтвержден М. С. Беленьким.

Ближайшей задачей исследования является продолжение адсорбционных измерений с более совершенной методикой. При этом, наряду со значительным расширением диапазона времени, следует уточнить состояние газов, активированно адсорбированных твердым телом.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
29 I 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Теорет. основы гетерогенно-контактного катализа, 1936. Москва, Литогр. изд., ИЗПК
2. С. З. Рогинский и Шульц, Укр. хим. журн., **3**, 177, 1928; Z. phys. Chem 138, 1, 21, 1928.
3. Рогинский, Сапожников и Кучеренко, Укр. хим. журн., **4**, 99, 1929.
4. Spatieff, Ber., **41**, 1003, 1909. J. Russ. Phys. Chem. Soc., **45**, 1464, 1913.
5. Berkmans, Morell I. C. a. Egloff G., Catalisis, 1940, 661—673.
6. Frazer W., Tr. Far. Soc., **71**, 412, 1937.
7. С. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская, Журн. физ. хим., **18**, 477, 1944.
8. С. З. Рогинский, Tr. Far. Soc., **34**, 959, 1938.
9. Ф. С. Шендерович, Г. М. Маслянский, Труды конференции по катализу, Журн. физ. хим., **14**, 1201, 1940. В. А. Каржавин, Успехи химии, 1947 г. и др.
10. Д. П. Добычин, Журн. физ. хим., **15**, 942, 1941.
11. Le Blanc u. Sachse, Electrochem., **32**, 204, 1926; Leipziger Berichte, **82**, 153, 1930.
12. Benton, J. Am Chem. Soc., 45, 887, 1923; J. phys. Chem., **30**, 1487, 1926.
13. С. З. Рогинский, Теория процессов на неоднородных поверхностях, Изд. Ак. Наук СССР (в печати).
14. С. Ю. Елович и Хараховрин, «Проблема кинетики и катализа», т. 3.

О КИНЕТИКЕ СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М. Темкин и С. Киперман

1. Введение

На основе ряда исследований синтеза и разложения аммиака на железе можно считать, что скорость каталитического синтеза аммиака в этом случае определяется скоростью активированной адсорбции азота на поверхности катализатора и, соответственно, скорость разложения аммиака определяется скоростью десорбции азота. Это предположение Тэйлора [1] было обосновано изучением адсорбции, изотопного обмена, промежуточных продуктов реакции и непосредственными кинетическими измерениями [2—8].

В последнее время авторы [9, 10] установили, что реакция синтеза аммиака на молибденовом и вольфрамовом катализаторах протекает по тому же кинетическому уравнению, что и на железном катализаторе, а также указали на тождественность кинетических уравнений разложения аммиака на железе и меди [11]. Это дало основание предположить, что механизм синтеза и разложения аммиака на указанных катализаторах одинаков.

Кинетическое уравнение [3], основанное на указанном выборе лимитирующей скорость стадии, было выведено с помощью представлений об адсорбционном равновесии и кинетике процессов на неоднородных поверхностях или при взаимодействии адсорбированных молекул [12]. Приведем основные предпосылки, ведущие к этому уравнению, пользуясь концепцией о неоднородной поверхности катализатора и предполагая адсорбцию азота в виде атомов.

1. Неоднородность поверхности отвечает линейному изменению характеристических теплот адсорбции ε при переходе от одних адсорбционных мест к другим:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - Cs, \tag{1}$$

где ε_0 — наибольшее значение ε, C — постоянная и s — параметр ($0 \leqslant s \leqslant 1$).

Смысл величины s следующий: представим себе, что места поверхности (каждое из которых может адсорбировать один атом азота) пронумерованы в порядке убывающей адсорбционной способности; тогда отношение номера места к общему числу мест поверхности есть значение s для данного места. Величина ε есть количество энергии, освобождающейся при адсорбции на данном месте атома азота, рассчитанное на молекулу азота; эта величина, следовательно, выражается через энергию связи X атома азота с местом поверхности и энергию диссоциации D молекулы азота следующим образом:

$$\varepsilon = 2X - D. \tag{2}$$

При некотором равновесном заполнении существует (при данной температуре) определенное значение летучести адсорбированного азота p, т. е. давление молекулярного азота в газовой фазе, которое отвечало бы равновесию с поверхностью. Адсорбционная способность каждого

места поверхности характеризуется величиной b*, определяющей вероятность того, что данное место занято; именно, эта вероятность равна $\frac{p^{1/2}}{p^{1/2}-b^{1/2}}$, т. е. равна $^1/_2$ при $p=b$. Величина b связана с ε соотношением:

$$b=Be^{-\frac{\varepsilon}{kT}}; \tag{3}$$

и изменяется от наименьшего значения b_0 до наибольшего b_1 при изменении s от 0 до 1. В уравнении (3) kT обозначает произведение константы Больцмана на абсолютную температуру, B — постоянную, которую можно считать одинаковой для всех мест.

Степень заполнения поверхности θ дается уравнением

$$\theta=\int_0^1 \frac{p^{1/2}}{p^{1/2}+b^{1/2}}\,ds. \tag{4}$$

При значительной неоднородности поверхности (т. е. при достаточно большом C в уравнении (1)) существует область средних заполнений поверхности, в которой выполняется неравенство

$$b_0 \ll p \ll b_1; \tag{5}$$

в этой области связь между степенью заполнения поверхности и летучестью адсорбированного азота дается уравнением логарифмической изотермы адсорбции:

$$\theta=\frac{1}{f}\ln\frac{p}{b_0}, \tag{6}$$

где

$$f=\frac{C}{kT}. \tag{7}$$

При логарифмической изотерме зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q от степени заполнения θ совпадает с зависимостью ε от s, приведенной выше:

$$q=\varepsilon_0-C\theta. \tag{8}$$

Предполагается, что водород, аммиак, а также промежуточные продукты гидрирования азота (например—NH_2) в условиях протекания реакции занимают лишь малую часть поверхности, так что их влияние на адсорбцию азота может не учитываться.

2. Энергии активации процессов адсорбции и десорбции для данной пары мест поверхности меняются в зависимости от энергии связи атомов азота на этих местах. Принимается, что эта зависимость следует уравнениям бренстедовского типа

$$E_a=-\alpha(X+X')+c_a, \tag{9}$$

$$E_d=\beta(X+X')+c_d. \tag{10}$$

Здесь E_a — энергия активации адсорбции на местах, характеризующихся энергиями связи X и X' (или теплотами адсорбции ε и ε'), E_d — энергия активации десорбции с этих мест, α и β — положительные постоянные, c_a и c_d — константы. Так как

$$E_d-E_a=(\alpha+\beta)\,(X+X')+(c_d-c_a),$$

* В цитируемой работе [12] применялось обозначение $a=\frac{1}{b}$.

а с другой стороны

$$E_d - E_a = X + X' - D, \tag{11}$$

то

$$\alpha + \beta = 1. \tag{12}$$

Вместо уравнений (9) и (10) мы, учитывая уравнение (2), можем написать

$$E_a = -\alpha \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} + C_a, \tag{13}$$

$$E_d = \beta \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} + C_d, \tag{14}$$

где C_a и C_d — постоянные.

Энергия активации адсорбции связана с соответствующей константой скорости k_a уравнением Аррениуса, предэкспоненциальный фактор в котором, подобно величине B в уравнении (3), можно считать одинаковым для всех мест поверхности.

Поэтому

$$k_a = G(b \cdot b')^{-\frac{\alpha}{2}}, \tag{15}$$

где G — постоянная, а величины b и b' относятся к местам поверхности, характеризуемым теплотами адсорбции ε и ε'.

Аналогично для константы скорости десорбции k_d получаем:

$$k_d = G(b \cdot b')^{\frac{\beta}{2}}. \tag{16}$$

Скорость адсорбции v выражается уравнением

$$v = GP_{N_2} \int_0^1 \int_0^1 \frac{(b \cdot b')^{\frac{1-\alpha}{2}} ds\, ds'}{(p^{1/2} + b^{1/2})(p^{1/2} + b'^{1/2})} = GP_{N_2} \left\{ \int_0^1 \frac{b^{\frac{\beta}{2}} ds}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right\}^2, \tag{17}$$

где P_{N_2} — давление адсорбирующегося азота. Аналогично для скорости десорбции w имеем:

$$w = G \left\{ \int_0^1 \frac{p^{1/2} b^{\frac{\beta}{2}} ds}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right\}^2. \tag{18}$$

Для области средних заполнений эти уравнения дают [12]:

$$v = \frac{4\pi^2}{\sin^2 \alpha\pi} \frac{GP_{N_2}}{f^2 p^{\alpha}}, \tag{19}$$

$$w = \frac{4\pi^2}{\sin^2 \beta\pi} \frac{Gp^{\beta}}{f^2}. \tag{20}$$

3. Вследствие того что процессы гидрирования адсорбированного азота и обратные им протекают быстро по сравнению с процессами адсорбции и десорбции азота, в ходе синтеза и разложения аммиака адсорбированный азот находится в равновесии с аммиаком и водородом в газовой фазе, и его летучесть определяется соотношением:

$$p = K^2 \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}, \tag{21}$$

где K — константа равновесия

$$NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2.^* \tag{22}$$

Представляя скорость суммарного процесса как разность скоростей синтеза и разложения аммиака, из (19), (20) и (21) получаем уравнение

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P^2_{H_2}}{P^3_{NH_3}} \right)^{\beta}, \tag{23}$$

где ω — скорость реакции,

$$k_1 = \frac{4\pi^2 G}{\sin^2 \alpha\pi \cdot f^2 K^{2\alpha}} \tag{24}$$

и

$$k_2 = \frac{4\pi^2 G \cdot K^{2\beta}}{\sin^2 \beta\pi \cdot f^2}, \tag{25}$$

причем

$$\frac{k_1}{k_2} = K^{2} \tag{26}$$

($\sin \alpha\pi = \sin \beta\pi$, так как $\alpha + \beta = 1$).

Не все указанные выше предположения являются необходимыми для вывода уравнения (23). Вместо адсорбции азота в атомарной форме можно принять адсорбцию в молекулярной форме [12]. Вместо логарифмической изотермы можно принять изотерму Фрейндлиха **. Наконец, можно исходить не из представления о неоднородности поверхности, а из предположения о существовании отталкивательного взаимодействия адсорбированных атомов. С другой стороны, основное предположение, что определяющей скорость стадией является адсорбция (соответственно, десорбция) азота, повидимому, необходимо, так как другие возможные предположения приводят к кинетическим уравнениям, отличающимся от уравнения (23) [37].

Уравнение (23) подтверждено указанными выше работами по кинетике синтеза и разложения аммиака [2—11, 13]; положения, лежащие в основе приведенного вывода, подтверждены исследованиями адсорбции азота [4, 5, 18].

Ниже дается детальное рассмотрение уравнения (23), проводится дальнейшее сопоставление его с экспериментальными данными и делаются некоторые общие выводы.

2. Интегрирование уравнения кинетики

Проинтегрируем уравнение (23) для любых значений α и составов смеси, для случая протекания реакции при постоянном давлении, учитывая изменение объема при реакции, но считая газы идеальными, как это было сделано при выводе уравнения (23). Если для реакции было

---

* Благодаря тому, что скорость установления равновесия адсорбированного азота с газообразными аммиаком и водородом весьма велика по сравнению со скоростями адсорбции и десорбции азота, в ходе процесса адсорбции или десорбции в каждый момент поверхность характеризуется одной величиной p, общей для всех мест. Именно к этому случаю относятся уравнения (17) — (20).

** При этом, однако, величины α и β в уравнении (23) уже не будут совпадать с α и β в уравнениях (13) и (14). Можно принять также изотерму, в которой доля свободной поверхности обратно пропорциональна равновесному давлению в некоторой дробной степени. Никакая изотерма адсорбции, кроме указанных, не приводит к уравнению (23), при условии справедливости бренстедовского соотношения [уравнения (13) и (14)].

взято 3γ молей H_2 на 1 моль N_2 (γ — коэффициент, показывающий отклонение от стехиометрического состава смеси) и образовалось некоторое количество аммиака, так что молярная доля аммиака в газовой смеси равна z, то

$$P_{N_2}=\frac{2+(1-3\gamma)z}{2(1+3\gamma)}P, \tag{27}$$

$$P_{H_2}=\frac{3\{2\gamma-(1+\gamma)z\}}{2(1+3\gamma)}P, \tag{28}$$

$$P_{NH_3}=Pz, \tag{28a}$$

где P — общее давление.

За меру скорости реакции примем величину

$$\omega=\frac{dP'_{NH_3}}{dt},^{*} \tag{29}$$

где P'_{NH_3} — парциальное давление NH_3, приведенное к исходному объему, t — время контакта.

Обозначим через U_0 и U_z объем газовой смеси, приведенный к нормальным условиям, поступающий на катализатор и уходящий от него с содержанием аммиака z за единицу времени. Если объем катализатора равен W, то $V_0=\frac{U_0}{W}$ есть объемная скорость на входе, а $V_z=\frac{U_z}{W}$ — объемная скорость на выходе. Легко видеть, что

$$U_z=\frac{U_0}{1+z} \tag{30}$$

и, следовательно,

$$P'_{NH_3}=\frac{U_z}{U_0}P_{NH_3}, \tag{31}$$

так что

$$\omega=\frac{d\left(\frac{U_z}{U_0}P_{NH_3}\right)}{dt}, \tag{32}$$

а так как $d\left(\frac{z}{1+z}\right)=\frac{1}{(1+z)^2}dz$, то

$$\omega=\frac{P}{(1+z)^2}\frac{dz}{dt}. \tag{33}$$

Как разъяснено в (3),

$$dt=\frac{273\varphi P}{T}(1+z)\,d\left(\frac{1}{V_0}\right), \tag{34}$$

где φ — доля свободного объема катализатора. Из уравнений (23), (27), (28), (28а), (33) и (34) получаем выражение для константы скорости k':

$$k'=\left(\frac{3}{2}\right)^{\beta}V_zP^{\beta}(1+z)\int_0^z\frac{z^{2\alpha}[2\gamma-(1+\gamma)z]^{3\beta}(1+3\gamma)^{3\alpha+1}dz}{(1+z)^3\{16L^2[2+(1-3\gamma)z][2\gamma-(1+\gamma)z]^3-z^2(1+3\gamma)^4\}}, \tag{35}$$

---

* На неточность в статье Темкина и Пыжева [3], принимавших $\omega=\frac{dP_{NH_3}}{dt}$, указано Эмметом и Куммером [6]. В связи с этим уточнением уравнение (38) этой статьи отличается от соответствующего уравнения статьи [3] тем, что содержит $(1+z)^3$ вместо $(1+z)$ в знаменателе подинтегрального выражения.

где

$$L = \frac{\sqrt{27}}{16} P \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} = \frac{z_{eq}}{(1 - z_{eq})^2} \tag{36}$$

(z_{eq} — равновесное содержание аммиака в смеси) и

$$k' = \frac{273\,\varphi P_0^{-1}}{T} k_2, \tag{37}$$

где $P_0 = 1$ атм.

При $\alpha = {}^1/_2$ и $\gamma = 1$ уравнение (35) переходит в

$$k = P^{0,5} V_z (1 + z) \int \frac{z(1 - z)^{3/2} dz}{(1 + z)^1 \{ L^2 (1 - z)^4 - z^2 \}} \tag{38}$$

где

$$k = \frac{k'}{0,75^{1,5}}. \tag{39}$$

Интеграл в уравнении (35) или (38) может быть вычислен с помощью известных методов численного интегрирования. Частные случаи уравнения (35) даны в статьях Темкина и Пыжева [3] и Эммета и Куммера [6]. Интегрирование уравнения (23) для атмосферного давления, когда можно пренебречь изменением объема, обусловленным реакцией, дано в работе авторов [9].

Интегрирование уравнения (23) для случая разложения аммиака в статической системе, т. е. при постоянном объеме, в виде

$$\omega = k_2 \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}\right)^{\beta}, \tag{40}$$

приводит к выражению

$$k_2 = \frac{3}{2t} \int_0^y \left\{ \frac{\left(u + \frac{3}{2} y\right)^2}{(a - y)^1} \right\}^{\beta} dy, \tag{41}$$

где a — начальное давление NH_3, y — количество разложившегося NH_3, выраженное в единицах давления, u — начальное давление H_2. Интегрирование уравнения (23) для разложения аммиака в проточной системе, с учетом изменения объема, дано в статье авторов [11].

Уравнение (23) позволяет получить общее выражение для энергии активации разложения аммиака A. Константа k_2 на основании уравнений (25) и (16) выражается следующим образом:

$$k_2 = \frac{4\pi^2 k_d (b \cdot b')^{-\beta/2} K^{2\beta}}{\sin^2 \beta\pi \cdot f^2}. \tag{42}$$

Отсюда

$$\frac{A}{RT^2} = \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_d}{dT} - \frac{\beta}{2} \left(\frac{d \ln b}{dT} + \frac{d \ln b'}{dT}\right) - \frac{2 d \ln f}{dT} + 2\beta \frac{d \ln K}{dT}$$

или

$$\frac{A}{RT^2} = \frac{E_d}{RT^2} - \frac{\beta}{2} \left(\frac{\varepsilon}{RT^2} + \frac{\varepsilon'}{RT^2}\right) + \frac{2}{T} + 2\beta \frac{Q}{RT^2},$$

где Q — тепловой эффект реакции

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3.$$

Таким образом,

$$A = E_d - \beta \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} + 2\beta Q + 2RT.$$

По уравнению (14) $E_d - \beta \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} = C_d$. Беря среднее от обеих частей равенства (14), получаем

$$C_d = \overline{E}_d - \beta\overline{\varepsilon},$$

и следовательно,

$$A = \overline{E}_d - \beta\overline{\varepsilon} + 2\beta Q + 2RT, \tag{43}$$

или, поскольку

$$\overline{E}_d - \overline{E}_a = \varepsilon,$$

$$A = \overline{E}_a + \alpha\overline{\varepsilon} + 2\beta Q + 2RT. \tag{44}$$

При $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$ это уравнение переходит в данное ранее [3] (если пренебречь членом $2RT$). Энергия активации синтеза $A_{\text{синт}}$ выражается через A:

$$A_{\text{синт}} = A - 2Q. \tag{45}$$

Оптимальный состав газовой смеси при синтезе аммиака вдали от равновесия находим, решая уравнение (23) на максимум:

$$(P_{H_2} : P_{N_2})_{\text{опт}} = 3\alpha. \tag{46}$$

Оптимальная температура синтеза определяется независимо от значений α выражением

$$\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5} P_{N_2}^{0,5}} \left| \frac{A}{A_{\text{синт}}} \right. = K^{-1}, \tag{47}$$

данным ранее [3].

3. Об изменении порядка реакции

Из самой формы уравнения (23) видно, что оно может быть применимо лишь в некоторой средней области значений переменных: при отсутствии водорода или аммиака в газовой фазе скорость перестает быть конечной. Поэтому необходимо проанализировать границы применимости уравнения с точки зрения изменения характера адсорбционного равновесия. Если адсорбирующая неоднородная поверхность находится в равновесии с газом, давление которого при различных температурах поддерживается постоянным, то при некоторой температуре адсорбция будет происходить в области средних заполнений, т. е. будут выполнены соотношения (5). При повышении температуры величины b для всех участков поверхности увеличиваются, так что при достаточно высокой температуре будет уже иметь место соотношение $b_0 \gg p$ и адсорбционная изотерма будет соответствовать области малых заполнений. Напротив, при достаточно низкой температуре $p \gg b_1$ и адсорбционная изотерма отвечает области насыщения. В нашем случае следует учесть, что, при постоянных P_{H_2} и P_{NH_3}, при изменении температуры изменяется летучесть адсорбированного азота p соответственно изменению константы равновесия (22), поэтому нельзя утверждать, что повышение температуры обязательно влечет за собой уменьшение степени заполнения.

Так как

$$K^2 = Me^{\frac{2Q}{RT}}, \tag{48}$$

где M — постоянная, в первом приближении не зависящая от температуры, то из уравнения (21) видно, что

$$p = Me^{-\frac{2Q}{RT}} \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}} \tag{49}$$

Согласно уравнению (3),

$$b_0 = Be^{\frac{\varepsilon_0}{RT}}, \tag{50}$$

$$b_1 = Be^{\frac{\varepsilon_1}{RT}}, \tag{51}$$

и если $2Q > \varepsilon_1$, то p будет расти с температурой быстрее, чем b_1, и может стать больше b_1, вследствие чего адсорбция при высоких температурах перейдет в область больших заполнений. Однако это может и не произойти, потому что, если предэкспоненциальный фактор для p меньше, чем для b_1, то p не станет больше b_1 ни при какой температуре.

Из уравнений (51), (50) и (49) имеем

$$\frac{p}{b_0} = ce^{\frac{\varepsilon_0 - 2Q}{RT}}, \tag{52}$$

и

$$\frac{p}{b_1} = ce^{\frac{\varepsilon_1 - 2Q}{RT}}, \tag{53}$$

где

$$c = \frac{M}{B} \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}. \tag{54}$$

Оценим порядок величины c, для чего используем данные, относящиеся к 450° С. Подставляя значения $2Q = 26\,000$ кал, $T = 723°$, $K^2 = 2 \cdot 10^4$, находим $M = 10^{12,1}$ атм². Оценка величины B может быть получена из выражения (14)

$$B = \frac{Fe^{\frac{Td\ln F}{dt}} ekT}{F_a^2 e^{\frac{2Td\ln F_a}{dT}}}, \tag{55}$$

где F и F_a — функции распределения в газообразном и адсорбированном состояниях, если принять $F_a = 1$. Функция распределения F выражается для нашего случая следующим образом:

$$F = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \tag{56}$$

и

$$T\frac{d\ln F}{dT} = \frac{5}{2} + \frac{h\nu}{kT}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}, \tag{57}$$

где m — масса молекулы, I — момент инерции, σ — число симметрии и ν — частота колебаний. Подставляя значения

$m = 46,4 \cdot 10^{-24}$ г, $T = 723°$, $I = 13,84 \cdot 10^{-40}$ г·см², $\nu = 7 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹, $\sigma = 2$,

получаем $B = 10^{17,2}$ дин/см$^2 \approx 10^{11}$ атм. В опытах по разложению аммиака величины P_{NH_3} и P_{H_2} обычно порядка 0,1 атм, отсюда $c \approx 10^2$ и, следовательно,

$$\lg \frac{p}{b_1} \approx 2 + \frac{\varepsilon_1 - 2Q}{4,6T}. \tag{58}$$

При адсорбции в области больших заполнений поверхности $\lg \frac{p}{b_1} > 0$, т. е. будет иметь место неравенство

$$2 + \frac{\varepsilon_1 - 2Q}{4,6T} > 0. \tag{59}$$

Это неравенство будет выполняться при всех температурах, если $\varepsilon_1 > 2Q$. Таким образом, при рассматриваемых значениях P_{NH_3} и P_{H_2} большие заполнения поверхности при разложении аммиака реализуются независимо от температуры, если минимальная теплота адсорбции азота превышает $2Q$. Если $\varepsilon_1 < 2Q$, то при невысоких температурах будет соблюдаться неравенство

$$2 + \frac{\varepsilon_1 - 2Q}{4,6T} < 0, \tag{60}$$

и если при этом

$$2 + \frac{\varepsilon_0 - 2Q}{4,6T} > 0, \tag{61}$$

то реакция будет протекать в области средних заполнений поверхности. При достаточно высоких температурах будет соблюдаться неравенство (59) и реакция перейдет в область больших заполнений. Для перехода в область малых заполнений необходимо условие $\lg \frac{p}{b_0} < 0$, т. е.

$$2 + \frac{\varepsilon_0 - 2Q}{4,6T} < 0, \tag{62}$$

которое может быть выполнено, если $\varepsilon_0 < 2Q$, при достаточно низких температурах. Если же $\varepsilon_0 > 2Q$, то область малых заполнений не может быть реализована. Таким образом, если неоднородность поверхности такова, что $\varepsilon_1 < 2Q < \varepsilon_0$, то реакция разложения аммиака протекает в области средних заполнений при низких и средних температурах и в области больших заполнений при высоких температурах. При больших заполнениях поверхности уравнение (23), естественно, уже не применимо. Кинетическое уравнение, отвечающее большим заполнениям поверхности, при сохранении остальных предположений, может быть выведено, если проинтегрировать уравнения (17) и (18) для этого случая, т. е. при $p \gg b_1$. В результате получаем:

$$v = \frac{4Gb_0^{\beta}}{\beta^2 f^2} \left(e^{\frac{\beta f}{2}} - 1\right)^2 \frac{P}{p}, \tag{63}$$

$$w = \frac{4Gb_0^{\beta}}{\beta^2 f^2} \left(e^{\frac{\beta f}{2}} - 1\right)^2 \tag{64}$$

и

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} - k_2, \tag{65}$$

причем

$$A = \overline{E}_a + \overline{\varepsilon}. \tag{66}$$

Уравнение (65) показывает, что в области больших заполнений разложение аммиака должно протекать по нулевому порядку. Последнее наблюдалось для реакции на железе [16, 17] и других металлах [20—22,24—28] при высоких температурах.

Согласно Кенсману [16], переход к нулевому порядку при разложении аммиака на железе происходит при $\sim 650°$ С. Подставляя это значение в (60), находим $\varepsilon_1 \approx 17\,500$ кал.

Используя среднее значение теплоты адсорбции азота на железном катализаторе по Эммету и Брунауэру [18] $\overline{q} = \overline{\varepsilon} = 35\,000$ кал, из найденного значения ε_1 получаем $\varepsilon_0 = 52\,500$ кал*. Для $T = 723°$ К получаем $f = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{RT} = 23{,}9$.

Из уравнения (54) и неравенства (60) видно, что при $P_{NH_3} \approx P_{H_2}$ переход к нулевому порядку осуществляется при тем более высоких температурах, чем ниже давление. Заметим также, что чем меньше теплота адсорбции, тем выше должна лежать температура перехода.

Изменение порядка реакции разложения аммиака может иметь место и при постоянной температуре в ходе реакции: вначале, когда P_{H_2} мало — c велико, т. е. соблюдается нулевой порядок, а при больших степенях разложения, при накоплении водорода, кинетика реакции отвечает средним заполнениям.

Рассмотрим теперь условия изменения порядка реакции синтеза аммиака. В противоположность реакции разложения, в которой содержание аммиака в газовой смеси гораздо больше его равновесного количества и может не меняться при изменении температуры, в случае синтеза количество аммиака в газовой смеси не может быть больше равновесного и потому значительно уменьшается при повышении температуры. Вследствие этого величина c может сильно меняться при изменении температуры, и рассмотрение изменения порядка реакции удобнее проводить, взяв в качестве параметра относительный выход x, т. е. отношение фактического давления аммиака к равновесному $(P'_{NH_3})_{eq}$.

Из уравнения (21) следует, что

$$p = x^2 K^2 \frac{(P^2_{NH_3})_{eq}}{P^3_{H_2}}, \tag{67}$$

а так как

$$K^2 \frac{(P^2_{NH_3})_{eq}}{P^3_{H_2}} = P_{N_2}; \tag{68}$$

то

$$p = x^2 P_{N_2}, \tag{69}$$

следовательно,

$$\frac{p}{b_1} = \frac{x^2}{B} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} P_{N_2} \tag{70}$$

и

$$\frac{p}{b_0} = \frac{x^2}{B} e^{\frac{\varepsilon_0}{RT}} P_{N_2}. \tag{71}$$

---

* Катализаторы Кенсмана и Эммета—Брунауэра, вероятно, были различны. Можно предполагать, однако, что величина ε_1, характеризующая наименее адсорбирующие места, примерно одинакова в обоих случаях, и различны величины ε_0 (а следовательно $\overline{\varepsilon}$). Таким образом, интервал неоднородности $\varepsilon_1 = 17\,500$ кал, $\varepsilon_0 = 52\,500$ кал приближенно характеризует активный катализатор Эммета и Брунауэра.

В области средних заполнений должны осуществляться неравенства

$$2\lg x - \lg B + \frac{\varepsilon_1}{4{,}6T} + \lg P_{N_2} < 0, \tag{72}$$

$$2\lg x - \lg B + \frac{\varepsilon_0}{4{,}6T} + \lg P_{N_2} > 0. \tag{73}$$

Так как всегда $x < 1$, то соблюдение неравенства

$$-\lg B + \frac{\varepsilon_1}{4{,}6T} + \lg P_{N_2} < 0 \tag{74}$$

исключает протекание реакции в области больших заполнений. Для 450° С и $P_{N_2} = \frac{1}{4}$ атм неравенство (74) будет выполнено, если $\varepsilon_1 < 39\,000$ кал, а при $P_{N_2} = \frac{1}{4} \cdot 300$ атм, — если $\varepsilon_1 < 36\,000$ кал. Выше было найдено значение $\varepsilon_1 = 17\,500$ кал, показывающее, что протекание синтеза аммиака в области больших заполнений исключено.

Рассмотрение неравенства (73) показывает, что при достаточно малых значениях x оно будет нарушено и синтез аммиака будет итти в области малых заполнений. При 450° С и $P_{N_2} = \frac{1}{4}$ атм, если $x = 1$, то ε_0 должно быть больше 39 000 кал, чтобы имело место среднее заполнение поверхности. Если $x = 0{,}01$, то ε_0 должно быть больше 52 000 кал, что как раз отвечает найденному выше значению ε_0. Поэтому можно принять значение $x = 0{,}01$ за приближенную оценку предела применимости уравнения (23). Повышение давления передвигает границу, отделяющую области малого и среднего заполнений, в сторону меньших x. Можно думать, что эти оценки крайних значений теплот адсорбции не слишком отличаются от истинных, и, следовательно, уравнение (23) будет выполняться при атмосферном давлении при $x > 0{,}01$, а при высоких давлениях при еще меньших значениях x. Для малых заполнений поверхности уравнение (23) неприменимо. Интегрируя уравнения (17) и (18) при $p \ll b$, получаем для области малых заполнений

$$v = \frac{4G}{\alpha^2 f^2 b_0^{\alpha}} \left(1 - e^{\frac{\alpha f}{2}}\right)^2 P_{N_2}, \tag{74a}$$

$$w = \frac{4G}{\alpha^2 f^2 b_0^{\alpha}} \left(1 - e^{-\frac{\alpha f}{2}}\right)^2 p, \tag{75}$$

откуда

$$\omega = k_1 P_{N_2} - k_2 \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}} \tag{76}$$

и

$$A = \varepsilon_a + 2Q, \tag{77}$$

т. е. реакция синтеза аммиака должна итти по первому порядку. Таким образом, начальная стадия процесса синтеза, если исходить из азото-водородной смеси, не содержащей аммиака, должна итти в области малых заполнений со скоростью, пропорциональной парциальному давлению азота. После образования некоторого небольшого количества

аммиака (например 1% от равновесного) порядок реакции меняется и кинетика выражается уравнением (23) вплоть до достижения равновесия. Так как в начальном периоде реакция протекает весьма быстро, интегрирование уравнения (23) от $t=0$, как это было сделано выше, не дает заметной ошибки.

Разложение аммиака, пока степень разложения мала, может итти в области больших заполнений по уравнению нулевого порядка. При высоких температурах этот ход процесса может сохраняться и при значительных степенях разложения, а при невысоких температурах и наличии водорода в газовой фазе процесс идет по кинетическому уравнению, отвечающему средним заполнениям. Это показывает, что уравнение (23) может соблюдаться для синтеза и разложения аммиака при не очень большом удалении от равновесия, когда адсорбция азота происходит в области средних заполнений; изменение порядка реакции, как видно, не является следствием изменения механизма процесса.

Если принять $\alpha=\frac{1}{2}$ (как это имеет место для железа и ряда других металлов), нетрудно дать общее уравнение, способное описать кинетику в областях, где порядок реакции меняется. Интегрируя уравнения (17) и (18) для $\alpha=\frac{1}{2}$, получаем:

$$v=\frac{16GP}{f^2p^{1/2}}\left\{\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}-\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}\right\}^2, \tag{78}$$

$$w=\frac{16G}{f^2}p^{1/2}\left\{\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}}-\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}}\right\}^2, \tag{79}$$

или эквивалентные выражения

$$v=\frac{16GP}{f^2p^{1/2}}\left\{\operatorname{arc\,tg}\frac{\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}-\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}}{1+\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}}\right\}^2, \tag{80}$$

$$w=\frac{16Gp^{1/2}}{f^2}\left\{\operatorname{arc\,tg}\frac{\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}-\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}}{1+\left(\frac{p}{b_1}\right)^{1/4}\left(\frac{p}{b_0}\right)^{1/4}}\right\}^2. \tag{81}$$

Эти уравнения в частных случаях переходят в (74) и (75), (19) и (20) и (63) и (64) с $\alpha=\beta=\frac{1}{2}$.

Полученная выше оценка степени неоднородности железного катализатора дает возможность провести приближенный расчет абсолютной величины скорости реакции синтеза на единицу поверхности катализатора, т. е. рассчитать величину предэкспоненциального фактора константы скорости k'.

Согласно уравнению (37), для расчета величины k' необходимо найти значение константы k_2.

При $\beta=\frac{1}{2}$

$$k_2=\frac{4\pi^2GK}{f^2} \tag{82}$$

и

$$G = (k_d)_0 b_0^{-\beta}, \tag{82а}$$

где $(k_d)_0$ и b_0 — значения k_d и b при $s = 0$,

$$K = M^{1/2} e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{48а}$$

Учитывая уравнение (3), получаем

$$k_2 = \frac{4\pi^2 r_d M^{1/2}}{f^2 B^{1/2}} e^{-\frac{(E_a)_0 + \frac{1}{2}\varepsilon_0 + Q}{RT}}, \tag{82б}$$

где величина r_d определяется соотношением $k_d = r_d e^{-\frac{E_d}{RT}}$ (r_d не зависит от s).

Как было объяснено выше, $(E_a)_0 + \frac{1}{2}\varepsilon_0 = \overline{E}_a + \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}$, поэтому на основании уравнения (44) $(E_a)_0 + \frac{1}{2}\varepsilon_0 + Q = A - 2RT$ и из уравнения (82б) получаем

$$k_2 = \frac{4\pi^2 r_d M^{1/2} e^2}{f^2 B^{1/2}} e^{-\frac{A}{RT}}. \tag{83}$$

Чтобы вычислить r_d, воспользуемся общей формулой скорости реакций на поверхностях (14), которая для скорости десорбции молекул, адсорбированных в атомарной форме, приобретает следующий вид:

$$\omega = \frac{\varkappa L g F_t' kT}{F_a^2 h} e^{-\frac{E_d^0}{kT}} \theta^2. \tag{84}$$

Здесь ω — число молекул, десорбирующихся в единицу времени. $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, L — число мест на поверхности, g — число возможных положений активного комплекса (состоящего в нашем случае из двух атомов азота), когда один из его атомов фиксирован, F_t' — функция распределения активного комплекса по всем степеням свободы, кроме пути реакции, F_a — функция распределения адсорбированных атомов, E_d^0 — энергия активации десорбции при $T = 0$.

Если за меру скорости десорбции ω' принять прирост давления в данном объеме v в единицу времени, то ω' связано с ω соотношением $\omega' = \omega \frac{kT}{v}$, поэтому

$$\omega' = \frac{\varkappa L g F_t' (kT)^2}{v F_a^2 h} e^{-\frac{E_d^0}{kT}} \theta^2. \tag{85}$$

При расчете будем принимать $\varkappa = 1$, $g = 4$, $F_a = 1$, поскольку эта функция включает в себя лишь колебательные степени свободы, и по тем же соображениям, учитывая, что число симметрии активного комплекса равно 2, $F_t' = 1/2$, v считаем равным свободному объему катализатора, т. е. $v = \varphi W$, где W — объем катализатора. Отсюда

$$\omega' = \frac{2L(kT)^2}{\varphi W h} e^{-\frac{E_d^0}{kT}} \theta^2. \tag{85а}$$

что эквивалентно

$$\omega' = \frac{2L(kT)^2 e^2}{\varphi W h} e^{-\frac{Ed}{kT}} \theta^2, \tag{86}$$

(см. [14]), т. е.

$$r_d = \frac{2L(kT)^2 e^2}{\varphi W h}. \tag{87}$$

Подставляя значение r_d в уравнение (83), получаем

$$k_2 = \frac{8\pi^2 L M^{1/2} e^4 (kT)^2}{f^2 B^{1/2} \varphi W h} e^{-\frac{A}{RT}}. \tag{87a}$$

Учитывая, что $f = 23{,}9$, $M^{1/2} = 1{,}3 \cdot 10^{12} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, $B^{1/2} = 4 \cdot 10^8 \left(\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}\right)^{\frac{1}{2}}$, полагая $W = 1$ см^3, $L = 10^{15} S$, где S — площадь поверхности катализатора в кв. см., $T = 723°$, находим величину

$$\frac{k_2 \varphi}{S} = 4{,}8 \cdot 10^{19} e^{-\frac{A}{RT}} \left(\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}\right)^{\frac{3}{2}} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}.$$

Для сравнения вычисленной величины k_2 с опытной используем данные Эммета и Куммера [6] для синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе при 450° и 33,3 атм, согласно которым $k' = 5 \cdot 10^{-4}$ атм$^{\frac{1}{2}}$ час$^{-1}$. Эта величина относится к 1 см^3 катализатора, вес которого согласно нашим данным [9] 2,6 г. Энергия активации A, измеренная этими авторами при 33,3 атм, равна 45 000 кал, а площадь поверхности катализатора, близкого по составу к исследованному, согласно Эммету и Брунауэру [43], равна 4,78 $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$. Учитывая эти величины, с помощью уравнения (37) получаем опытное значение $\frac{k_2 \varphi}{S} = 3{,}8 \cdot 10^{20} \left(\frac{\text{дин}}{\text{см}^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ см$^{-2}$ сек$^{-1}$. Как видно, вычисленное значение предэкспоненциального фактора удовлетворительно согласуется с опытом.

4. Рассмотрение экспериментальных данных по кинетике синтеза и разложения аммиака

Исследования адсорбции азота, соединений его с металлами и гидрирования на поверхности, а также изотопного обмена, относящиеся к железу [18, 46, 45, 56], вольфраму [33, 35, 41, 44, 46], молибдену [20, 21, 33, 44, 47, 53], осмию [44, 45, 54] и другим металлам [31—33, 47, 48], подсказывают предположение, что скорость синтеза аммиака на различных катализаторах определяется скоростью активированной адсорбции азота, а скорость разложения — скоростью десорбции азота с поверхности. Поэтому можно ожидать, что приведенные выше уравнения будут применимы не только к железу, но и к другим катализаторам. Рассмотрим с этой точки зрения экспериментальные данные по синтезу и разложению аммиака на различных катализаторах при низких и повышенных давлениях. Следует учитывать при этом, что описанные в литературе ис-

следования при повышенных давлениях, за немногими исключениями, не носили кинетического характера, а поэтому к ним необходимо подходить с осторожностью, используя лишь результаты тех опытов, в которых не было значительного изменения активности катализатора.

Железо

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по синтезу аммиака подчиняются уравнению (23) со значением $\alpha = 0{,}5$ (Темкин и Пыжев [3], Ларсон и Тур [51] (см. [3]), Эммет и Куммер [6], Ройтер [7], Клячко-Гурвич и Кобозев [52] (см. [37]), Этерман [8], авторы [9]). Экспериментальные результаты по разложению аммиака охватываются тем же уравнением при $\beta = 0{,}5$ (Винтер [2], Корнейчук и Хризман [13]) и $\beta = 0{,}3$ (Лов и Эммет [4]). При высоких температурах порядок реакции разложения аммиака меняется и реакция идет по нулевому порядку (Кенсман [16], Рио-Кийяма [17], Митташ, Кусс и Эмерт [19]).

Молибден

В условиях синтеза аммиака катализатором является собственно нитрид молибдена. Кинетика синтеза аммиака на молибденовом катализаторе при атмосферном давлении подчиняется уравнению (23) с $\alpha = 0{,}5$ ([9]). Разложение аммиака при высоких температурах идет по приблизительно нулевому порядку (Кенсман [20], Берк [22]). Энергия активации при переходе к высоким температурам меняется [21], что соответствует уравнениям (65) и (66).

Вольфрам

Кинетика синтеза аммиака при атмосферном давлении подчиняется уравнению (23) с $\alpha = 0{,}5$ [10]. Разложение аммиака при высоких температурах идет по приблизительно нулевому порядку (Гиншельвуд и Берк [24], Хейлс [25], Кенсман [19]), чего не наблюдается при очень низких давлениях (Шваб [36]). Скорость разложения на чистом и торированном вольфраме при высоких температурах одинакова, и реакция идет по приблизительно нулевому порядку (Мочан, Перевезенцев, Рогинский [26]). Скорости разложения аммиака и дейтероаммиака при высоких температурах незначительно отличаются (Баррер [27], Джунгерс и Тейлор [28]).

Уран

Синтез аммиака на уране изучался при повышенных давлениях Габером и сотрудниками [29, 30]. Способность урана к соединению с азотом отмечена уже в патенте Габера [31].

В табл. 1 приведены результаты Габера и Гринвуда и константы скорости, рассчитанные нами по уравнению (38).

Равновесные выхода приняты соответственно приводимым этими авторами (температура синтеза, как указывается Габером и Гринвудом, не соответствовала измеряемой, и для расчетов были использованы значения температуры, определенные ими по равновесным выходам).

Из табл. 1 видно, что константы, рассчитанные по уравнению (38), сохраняют хорошее постоянство в большом интервале объемных скоростей (последняя цифра выхода при 113,6 атм сомнительна, если сравнить ее с двумя предыдущими). Из этого можно заключить, что кинетика синтеза аммиака на уране подчиняется уравнению (23) с $\alpha = 0{,}5$. Константы скорости, рассчитанные из данных Габера и Ле-

Таблица 1

Синтез аммиака на уране (по Габеру и Гринвуду)

$t = 537°C$ $P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1$

P атм	V час$^{-1}$	100 z	k	P атм	V час$^{-1}$	100 z	k	P атм	V час$^{-1}$	100 z	k
20,4	21 600	1,66	$1,0 \cdot 10^5$	49,6	24 750	3,38	$3,6 \cdot 10^4$	113,6	28 500	6,42	$1,5 \cdot 10^5$
20,4	59 700	1,33	$1,0 \cdot 10^5$	49,6	64 810	2,77	$4,4 \cdot 10^4$	113,6	74 400	4,38	$1,5 \cdot 10^5$
20,4	126 000	1,06	$1,1 \cdot 10^5$	49,6	150 600	2,0	$4,3 \cdot 10^4$	113,6	175 000	4,18	$2,4 \cdot 10^5$

Россиньоля, приведенных в табл. 2, использованы для расчета энергии активации разложения аммиака на уране по уравнению

$$A = \frac{4,58\, T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1 T_1}{k_2 T_2}, \tag{88}$$

энергия активации $A = 40\,000$ кал.

Таблица 2

Синтез аммиака на уране (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1.$

t К	P атм	L	V час$^{-1}$	100 z	k
903	163	0,07656	39 000	3,15	$4,73 \cdot 10^4$
863	166	0,1104	39 000	2,85	$1,78 \cdot 10^4$

Церий

Габер и Ле-Россиньоль [30] изучали синтез аммиака на церии при высоких температурах и повышенных давлениях. Ниже приводятся результаты этих опытов и константы, рассчитанные нами по уравнению (38).

Таблица 3

Синтез аммиака на церии (по Габеру и Ле-Россиньолю) при 703° и давлении 51 атм. $L = 0,01069$

V час.$^{-1}$	100 z	k
14 700	0,83	$4,8 \cdot 10^4$
25 000	0,75	$6,0 \cdot 10^4$
29 400	0,70	$5,9 \cdot 10^4$
34 000	0,685	$6,6 \cdot 10^4$
36 800	0,66	$6,3 \cdot 10^4$
73 600	0,51	$6,7 \cdot 10^4$
147 800	0,32	$4,7 \cdot 10^4$
212 000	0,20	$2,6 \cdot 10^4$

Таблица 4

Синтез аммиака на церии (по Габеру и Ле-Россиньолю) при 750°C и давлении 51 атм. $L = 0,000721$

V час$^{-1}$	100 z	k
147 800	0,39	$1,8 \cdot 10^5$
212 000	0,27	$1,2 \cdot 10^5$

Таблица 5

Синтез аммиака на церии при 800°С и давлении 51 атм. $L=0{,}00561$

V час$^{-1}$	100 z	k
147 800	0,45	$5{,}3\cdot10^5$
212 000	0,38	$4{,}5\cdot10^5$

Таблица 6

Синтез аммиака на церии при 830°С и давлении 51 атм. $L=0{,}00496$

V час$^{-1}$	100 z	k
147 800	0,45	$(10{,}0\cdot10^5)$*
212 000	0,41	$8{,}8\cdot10^5$

* Выход близок к равновесному.

Таблицы показывают, что кинетическое уравнение (23) при $\alpha=0{,}5$ выполняется и в этом случае (выпадает последняя цифра в табл. 3, но колебания констант не носят закономерного характера). Энергия активации разложения аммиака на церии, рассчитанная по уравнению (88) из средних значений констант для 750 и 800°, равна 47 000 кал.

Марганец

Синтез аммиака на марганце при высоких температурах и повышенных давлениях изучали Габер и Ле-Россиньоль [30]. В процессе приготовления и работы, как и под действием аммиака, марганцевый катализатор превращался в азотсодержащее соединение [32, 33].

Таблица 7

Синтез аммиака на марганце (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$P_{H_2}:P_{N_2}=3:1$

t°С	P атм	L	V час$^{-1}$	100 z	k
663	179	—	39 000	2,47	$4{,}1\cdot10^4$
656	174	—	97 500	1,61	$3{,}6\cdot10^4$
693	179	0,05284	33 000	2,70	$6{,}8\cdot10^4$
694	174	0,05129	58 500	2,25	$8{,}4\cdot10^4$
696	166	0,04842	97 500	1,67	$8{,}1\cdot10^4$

Таблица 8

Синтез аммиака на марганце (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$P_H:P_N=3:1$

t° С	P атм.	L	V час$^{-1}$	100 z	k
703	184	0,05023	19 400	3,01	$6{,}0\cdot10^4$
704	176	0,04786	39 000	2,45	$8{,}0\cdot10^4$
700	171	0,04519	78 000	1,91	$10{,}0\cdot10^4$
699	175	0,04624	97 500	1,55	$7{,}8\cdot10^4$

В табл. 7 и 8 приведены результаты опытов Габера и Ле-Россиньоля и константы скорости, рассчитанные нами по уравнению (38). Таблицы показывают, что колебания вычисленных констант скорости незначительны и не носят закономерного характера, что позволяет заключить о выполнении кинетического уравнения (23) при $\alpha = 0{,}5$ и в этом случае.

Таблица 9

Синтез аммиака на марганце (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1$

t°C	P атм	L	V час$^{-1}$	$100\,z$	k	A кал
708	182	0,04808	35 000	2,90	,09·10^5	43 000
665	182	0,06561	37 000	2,55	4,16·10^4	
650	164	0,06714	3 600	3,36	6,85·10^4	49 000
600	164	0,09099	3 600	2,36	1,52·10^4	
						$\bar{A}$=46 000

В табл. 9 показано изменение скорости реакции с температурой при возможно близких прочих условиях, использованное для вычисления энергии активации разложений аммиака. Средняя энергия активации равна 46 000 кал.

Осмий

В работах Габера и Ле-Россиньоля [30, 34] приведены некоторые результаты исследования осмиевого катализатора синтеза аммиака. Активность катализатора значительно менялась. Ниже приведены результаты немногих опытов, в которых активность катализатора была постоянна, а также константы скорости, рассчитанные нами по уравнению (38).

Таблица 10

Синтез аммиака на осмии (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$t° = 585°$C; $P = 166$ атм; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1$; $L = 0{,}1219$

V час$^{-1}$	$100\,z$	k
80 000	6,2	1,6·10^5
160 000	4,2	1,4·10^5

Таблица 11

Синтез аммиака на осмии (по Габеру и Ле-Россиньолю)

$t° = 610°$ C; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3 : 1$

P атм	L	V час$^{-1}$	$100\,z$	k
157	0,08790	160 000	3,98	2,4·10^5
162	0,09078	240 000	3,54	2,6·10^5

Как видно, константы скорости сохраняют удовлетворительное постоянство, что указывает на применимость уравнения (23) с $\alpha = 0{,}5$ и к этому случаю.

Разложение аммиака на осмии исследовано Арнольдом и Берком [35]. Согласно этим авторам, реакция идет по отношению к аммиаку по нулевому порядку, при низких температурах суммарный порядок реакции приближается к значению — 0.5. Это значение соответствует суммарному показателю степени в уравнении (23) для разложения

аммиака с $\beta=0{,}5$. Энергия активации разложения аммиака по Арнольду и Берку равна 44 900 кал.

Рутений

Данные одного из авторов * (К.) указывают на подчинение скорости синтеза аммиака на рутении уравнению (23) с $\alpha=0{,}5$. Энергия активации разложения аммиака равна 59 500 кал.

Медь

Как показано авторами [11], разложение аммиака на меди подчиняется уравнению (23), причем большинство экспериментальных данных отвечает значению $\beta=0{,}5$. Энергия активации разложения аммиака по Диксону [49] равна 46 000 кал.

Платина

Уравнения кинетики разложения аммиака, предложенные различными авторами, сведенные в табл. 12, весьма противоречивы.

Таблица 12

Автор	Метод	Температура, °С	Давление	Уравнение скорости реакции	Энергия активации A
Гиншельвуд и Берк [24]	Статический	865°	100—200 мм	$\omega=k\dfrac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}$ (89)	140 000 кал
Шваб [36]	То же	1050°—1150°	0,1 мм	$\omega=\dfrac{P_{NH_3}}{k_1^1 P_{H_2}+k_2^1 P_{N_2}}$ (90)	
Шваб и Шмидт [38]	» »	820°—1200°	0,25—4 мм	$\omega=k\dfrac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}$ (89)	44 000 кал
Шваб и Шмидт [38]	» »	820°—1200°	10—300 мм	$\omega=k\dfrac{P_{NH_3}^{1,4}}{P_{H_2}^{2,3}}$ (91)	143 000 кал
Диксон [39]	Динамический	776—858	1 атм	$\omega=k\,P_{NH_3}$ (92)	40 000 кал

Швабом [36] было найдено значительное торможение реакции не только водородом, но и азотом. Шваб указывает, что в условиях опытов аргон также тормозил реакцию. Поскольку торможение реакции аргоном представляется неправдоподобным, можно предположить, что и торможение азотом является кажущимся и обусловлено дефектами экспериментальной методики. Из них мы укажем на следующие: применение серной кислоты для поглощения аммиака, что делает возможным отравление катализатора при попадании паров кислоты в реакционное пространство, применение фосфорного ангидрида для осушки газов (возможно отравление катализатора фосфином, образующимся из низших окислов фосфора), неучет поглощения аммиака стеклом, которое делается весьма заметным при низких давлениях; последнее могло отчасти повлиять и на результаты Шваба и Шмидта.

Уравнение (91), полученное Швабом и Шмидтом [38], как уже было указано ранее [3], соответствует уравнению (23) при $\beta=0{,}73$.

* Эти данные будут опубликованы в ближайшее время.

В работе Диксона [39] не учитывалось разложение аммиака на стенках кварцевого сосуда.

Гиншельвуд и Берк [24] не рассчитывали констант скорости по предложенному ими уравнению.

В табл. 13 приведены данные Гиншельвуда и Берка и константы скорости, рассчитанные нами по уравнению (89), а также по уравнению (40) (в его интегральной форме, т. е. уравнению (41)) при $\beta=0{,}73$ и $\beta=0{,}5$.

Таблица показывает, что уравнение (40) лучше удовлетворяет опытным данным, чем уравнение (89). По мере накопления водорода константа, рассчитанная по уравнению (89), заметно падает. Для констант, рассчитанных по уравнению (40) при $\beta=0{,}73$, в большинстве опытов систематического изменения не наблюдается. Таким образом, опыты Шваба и Шмидта и Гиншельвуда и Берка показывают, что разложение аммиака на платине описывается уравнением (40) при $\beta=0{,}73$.

Таблица 13

Кинетика разложения аммиака на платине * по опытам Гиншельвуда и Берка. $t=865°C$

P_{NH_3} нач. (в мм)	P_{NH_3} разложен. (в мм)	P_{H_2} нач. (в мм)	k по уравнению (89)	k по уравнению (40) $\beta=0{,}73$	k по уравнению (40) $\beta=0{,}5$
100	40	—	0,19	$6{,}07\cdot10^{-3}$	$2{,}09\cdot10^{-2}$
100	50	—	0,16	$4{,}02\cdot10^{-3}$	$2{,}16\cdot10^{-2}$
100	60	—	0,14	$8{,}93\cdot10^{-3}$	$2{,}11\cdot10^{-2}$
200*	28	—	0,30	$5{,}53\cdot10^{-3}$	$2{,}58\cdot10^{-2}$
200*	56	—	0,22	$3{,}50\cdot10^{-3}$	$2{,}45\cdot10^{-2}$
200*	72	—	0,21	$4{,}40\cdot10^{-3}$	$2{,}13\cdot10^{-2}$
200*	89	—	0,18	$4{,}19\cdot10^{-3}$	$1{,}32\cdot10^{-2}$
200*	100	—	0,16	$4{,}38\cdot10^{-3}$	$1{,}43\cdot10^{-2}$
200*	120	—	0,13	$4{,}74\cdot10^{-3}$	$1{,}27\cdot10^{-2}$
200	80	—	0,37	$4{,}03\cdot10^{-3}$	$1{,}64\cdot10^{-2}$
200	100	—	0,16	$4{,}42\cdot10^{-3}$	$1{,}43\cdot10^{-2}$
200	120	—	0,13	$4{,}73\cdot10^{-3}$	$1{,}26\cdot10^{-2}$
100	33	50	0,26	$10\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$
100	27	75	0,26	$11\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-2}$
100	16	100	0,17	$7\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$
100	10	150	0,14	$6\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$

* Некоторые данные Гиншельвуда и Берка, отмеченные звездочкой, пересчитаны ранее Швабом и Шмидтом по их уравнению в дифференциальной форме с использованием средних значений P_{NH_3} и P_{H_2}.

Измерения энергии активации в статической системе вообще затруднительны, вследствие трудности контроля постоянства активности катализатора. Для платины эти трудности приобретают специфический характер, так как, вследствие нелетучести ее окислов (в отличие от вольфрама и молибдена), возможны необратимые изменения активности при попадании следов кислорода или водяных паров. Кроме того, Мочан, Перевезенцев и Рогинский [23] сообщают о результатах работы Александрова, показавшего, что при разложении аммиака, вследствие образования нитридов, сопротивление платиновой проволоки сильно меняется. Это обстоятельство препятствует точному измерению температуры по сопротивлению проволоки в статической системе. По этим причинам трудно признать достоверным значение энергии активации

140 000 кал, тем более, что в других опытах в статической, а в особенности в динамической системе найдены значения 40 000—44 000 кал.

Таким образом, рассмотрение кинетики синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах показывает, что скорость реакции подчиняется одному и тому же кинетическому уравнению (23), показатель степени α которого в большинстве случаев равен 0,5.

Выводы § 3 о границах применения уравнения (23) и об изменении порядка реакции подтверждаются экспериментальными данными, указывающими на нулевой порядок разложения аммиака при высоких температурах на ряде металлов и на изменение порядка реакции разложения на железе и на некоторых других катализаторах. Отметим, что нулевой порядок разложения аммиака трактовался рядом авторов [16, 20—22, 25, 40] как результат покрытия почти всей поверхности аммиаком. Как было показано выше, переход к нулевому порядку при высоких температурах следует из теории, в которой полностью пренебрегается адсорбцией аммиака.

Если скорость разложения аммиака определяется скоростью десорбции азота, то при высоких температурах, согласно уравнению (64), разложение аммиака и дейтероаммиака должно итти с одинаковой скоростью и энергией активации. Статистический расчет [37] показывает также, что и при невысоких температурах в области средних заполнений поверхности скорости разложения NH_3 и ND_3 должны быть приблизительно одинаковы.

Ранее было показано [9], что реакция синтеза и разложения аммиака на поверхности чистого металла и нитрида может итти по одному и тому же механизму. Мы, таким образом, заключаем, что механизм синтеза и разложения аммиака не зависит от природы металла. Этому утверждению не противоречит отсутствие в литературе указаний на существование нитридов некоторых металлов. Для предполагаемого механизма существенна лишь способность металлов к образованию поверхностных нитридов, термодинамические свойства которых могут значительно отличаться от свойств обычных соединений.

5. Об энергии активации и скорости реакции на различных катализаторах

В табл. 14 приведены наиболее достоверные значения энергии активации разложения аммиака, полученные различными авторами. Рассмотрение табл. 14 приводит к выводу, что энергия активации разложения аммиака на различных катализаторах, за исключением рутения, приблизительно одинакова и близка к ранее вычисленному теоретическому значению энергии активации разложения аммиака на железе [3], равной 46 500 кал. Этот результат является несколько неожиданным, поскольку принято считать, что энергия активации является величиной, специфичной для данного катализатора. Для его объяснения нужно предположить, что изменение средней энергии активации адсорбции $\overline{E_a}$ и средней теплоты адсорбции $\bar{\varepsilon}$ при переходе от одного металла к другому подчиняется уравнению

$$\overline{E_a} = -\alpha_1 \bar{\varepsilon} + C_{a_1}, \tag{93}$$

аналогичному уравнению (13), описывающему связь энергии активации и теплоты адсорбции для различных мест одной и той же поверхности. Из уравнений (44) и (93) получаем

$$A = (\alpha - \alpha_1)\bar{\varepsilon} + C_{a_1} + 2\beta Q + 2RT. \tag{94}$$

Если $\alpha = \alpha_1$, то

$$A = C_{a_1} + 2\beta Q + 2RT, \tag{95}$$

Таблица 14

Энергия активации разложения аммиака на различных катализаторах
(вычислено из скорости синтеза или разложения аммиака)

Катализатор	Энергия активации в кал.	Автор	Из какой реакции вычислена
Железо	40 000	Темкин и Пыжев [3]	Синтез
	39 000	Корнейчук и Хризман [13]	Разложение
	45 600	Эммет и Куммер [6]	Синтез
	44 700	Вычислено Ройтером [7] по данным Русова и Заболоцкого	Синтез
	42 000—43 000	Лов и Эммет [4]	Разложение
	41 800—44 700	Кенсман [20]	Разложение
	41 600—45 800	Кенсман, Ламар, Деминг [21]	Разложение
Молибден	44 900	Кенсман, Ламар, Деминг [21]	Разложение
	42 500	Авторы [9]	Синтез
Вольфрам	42 000	Баррер [27]	Разложение
	42 000	Мочан, Перевезенцев, Рогинский [26]	Разложение
	41 500	Кенсман, Ламар, Деминг [21]	Разложение
	39 000	Гиншельвуд и Берк [24]	Разложение
	45 300	Авторы [10]	Синтез
Осмий	44 900	Арнольд и Берк [35]	Разложение
Марганец	46 000	Вычислено по данным Габера и Ле-Россиньоля [30]	Синтез
Уран	40 000	Вычислено по данным Габера и Ле-Россиньоля [30]	Синтез
Медь	46 000	Диксон [49]	Разложение
Церий	47 000	Вычислено по данным Габера и Ле-Россиньоля [30]	Синтез
Никель	40 000—44 000	Кенсман [20]	Разложение
Платина	44 000	Шваб и Шмидт [38]	Разложение
	40 000	Диксон [39]	Разложение
Рутений	59 250	Неопублик. данные	Синтез

т. е. A не зависит от природы металла. Очевидно, что α_1 может равняться α лишь в том случае, если α одинакова для различных металлов. Мы видели выше, что в большинстве случаев $\alpha = \frac{1}{2}$, таким образом, принимая $\alpha_1 = \frac{1}{2}$, мы получаем объяснение независимости A от природы металла. С другой стороны, наблюдаемая независимость энергии активации от природы металла может рассматриваться как экспериментальное обоснование уравнения (95). Таким образом, соотношение, первоначально сформулированное Бренстедом [50] применительно к кислотно-основному катализу, распространяется на случай гетерогенного катализа — синтез и разложение аммиака.

Приближенный характер рассматриваемых соотношений виден из того, что в действительности имеются некоторые различия в энергии активации на разных катализаторах, а также на разных препаратах одного и того же катализатора. Последние, повидимому, связаны с условиями приготовления катализатора. При высоких температурах энергия активации разложения аммиака, согласно уравнению (66),

представляет собою энергию активации десорбции азота с данной поверхности. Поэтому вывод о приблизительном постоянстве энергий активации, естественно, не распространяется на высокие температуры.

Приведенный в § 3 расчет предэкспоненциального фактора константы скорости реакции показывает, что для различных катализаторов, характеризующихся логарифмической изотермой адсорбции и $\alpha = {}^1/_2$, он будет различен лишь постольку, поскольку будут различны величины f для этих катализаторов. Эти различия не могут существенно сказаться на порядке величины предэкспоненциального фактора. Учитывая, кроме того, приближенное равенство энергий активации для различных катализаторов, мы приходим к выводу, что скорости синтеза и разложения аммиака, отнесенные к единице площади поверхности, не могут сильно изменяться при переходе от одного катализатора к другому, так что различия в каталитической активности, которые очень велики, повидимому, обусловлены в первую очередь различиями в величине поверхности, а не химической природой катализатора.

Соотношение бренстедовского типа для скорости процессов на различных катализаторах дает возможность провести сопоставление скорости синтеза на неоднородных и гипотетических однородных поверхностях. На основании известных уравнений Лангмюра можно написать следующие выражения для скорости синтеза и разложения аммиака на однородной поверхности:

$$v_{\text{одн}} = k_a P_{N_2} \left(\frac{b^{1/2}}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right)^2, \tag{96}$$

$$w_{\text{одн}} = k_d \left(\frac{p^{1/2}}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right)^2 \tag{97}$$

где p попрежнему определяется уравнением (21).

Принимая соотношение, связывающее величины k_a и k_d с b

$$k_a = G b^{-\alpha}, \tag{98}$$

$$k_d = G b^{\beta}, \tag{99}$$

получаем

$$v_{\text{одн}} = G P_{N_2} \left(\frac{b^{\frac{1-\alpha}{2}}}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right)^2 \tag{100}$$

$$w_{\text{одн}} = G \left(\frac{b^{\frac{\beta}{2}} \, p^{1/2}}{p^{1/2} + b^{1/2}} \right)^2 \tag{101}$$

Уравнения (100) и (101) показывают, что если $b \gg p$ или $b \ll p$, то скорость реакции мала, и что при некотором значении b скорость реакции максимальна. Обычным приемом находим, что это оптимальное значение b дается уравнением

$$\frac{p^{1/2}}{p^{1/2} + b^{1/2}} = \alpha. \tag{102}$$

Таким образом, скорость реакции максимальна, когда степень заполнения поверхности равна α. Поскольку в большинстве случаев $\alpha = {}^1/_2$, максимальная скорость отвечает значению $b = p$*.

При $\alpha = \frac{1}{2}$ мы имеем для однородной поверхности

* Франкенбургером [41], а также Кобозевым [42] было высказано предположение, что имеется некоторое оптимальное для синтеза аммиака сродство металла к азоту: металлы, слишком сильно или слишком слабо адсорбирующие азот, должны быть плохими катализаторами. Это предположение согласуется с нашим выводом.

$$v_{\text{одн}} = GP_{N_2}\left(\frac{b^{1/2}}{p^{1/2}+b^{1/2}}\right)^2, \tag{103}$$

а для неоднородной

$$v_{\text{неодн}} = \frac{4\pi^2}{f^2} GP_{N_2} p^{\frac{1}{2}}. \tag{104}$$

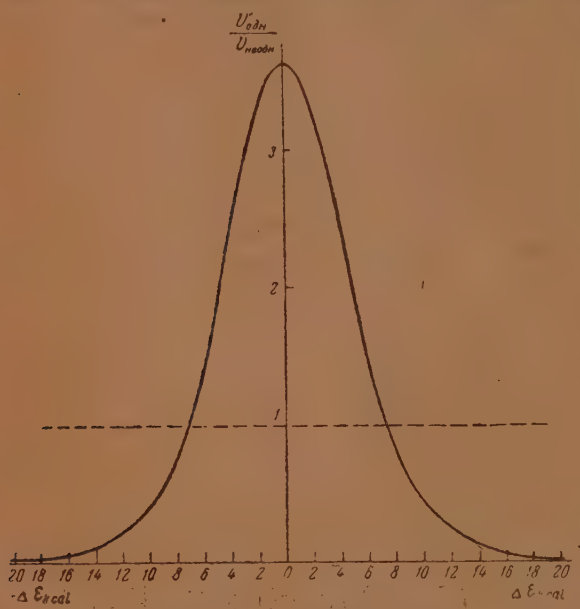
При одинаковом составе газовой смеси, т. е. при одинаковых P_{N_2} и p, отношение скоростей синтеза на однородной и неоднородной поверхностях дается уравнением

$$\frac{v_{\text{одн}}}{v_{\text{неодн}}} = \frac{f^2 p^{1/2} b^{1/2}}{4\pi^2 (p^{1/2}+b^{1/2})^2}. \tag{105}$$

Если теплота адсорбции на однородной поверхности отличается на $\Delta\varepsilon$ от оптимального ее значения (отвечающего $b=p$), то

$$b = pe^{\frac{\Delta\varepsilon}{RT}}. \tag{106}$$

На рисунке показана зависимость $v_{\text{одн}}$ от $\Delta\varepsilon$. Горизонтальная прямая дает величину $v_{\text{неодн}}$, принятую за единицу. При расчете было принято значение $f=23{,}9$, полученное выше для железного катализатора. Из рисунка видно, что если теплота адсорбции азота отклоняется от оптимального значения более чем на 7 000 кал, то скорость свитеза на неоднородной поверхности больше, чем на однородной; при $b=p$ $\frac{v_{\text{одн}}}{v_{\text{неодн}}} = 3{,}6$. При $\Delta\varepsilon = 14\,000$ кал, $\frac{v_{\text{одн}}}{v_{\text{неодн}}} = 0{,}1$.



Таким образом, в интервале теплот адсорбции 28 000 кал скорость реакции на однородной поверхности отличается от скорости на неоднородной поверхности не более, чем в 10 раз. Кривую рисунка можно рассматривать также как выражающую скорость синтеза на различных участках одной и той же, но неоднородной поверхности (со значением $f=23{,}9$), по отношению к средней скорости синтеза на данной поверхности, принятой за единицу. Реакция идет с максимальной скоростью на местах, для которых $b(s)=p$. Используя значение B в уравнении (3), найденное в § 3 для атмосферного давления и 450° С, если принять для p значение, отвечающее равновесию, т. е. $p=\frac{1}{4}$ атм, получаем оптимальное значение $\varepsilon(s)$: $\varepsilon_{\text{опт}} = 38\,700$ кал. Для 300 атм. и 450° при $p=75$ атм $\varepsilon_{\text{опт}} = 30\,300$ кал. Эти величины близки к середине интервала теплот адсорбции на железных катализаторах.

Поэтому места поверхности, наиболее слабо и наиболее сильно адсорбирующие азот, мало участвуют в реакции (первые — потому что на них мала константа скорости адсорбции азота, вторые — потому что они практически полностью покрыты азотом). Если какой-либо каталитический яд ,адсорбирующийся сильнее азота (например кислород), будет адсорбирован в небольшом количестве, может случиться, что он отравит в первую очередь наиболее сильно адсорбирующие места *, а так как они мало участвуют в реакции, скорость синтеза упадет при этом лишь незначительно. Следующие порции яда, адсорбирующиеся на местах со средней адсорбционной способностью, дадут больший эффект.

Выводы

1. Уравнение для скорости синтеза и разложения аммиака

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}}\right)^{1-\alpha} \qquad (23)$$

проинтегрировано в общем виде. Дано выражение для энергии активации.

2. Анализ показывает, что приведенное уравнение применимо лишь при условии, что система находится в состоянии, не слишком далеком от равновесного. При высоких температурах разложение аммиака может описываться уравнением нулевого порядка, синтез аммиака при содержаниях аммиака, много меньших равновесного, должен итти со скоростью, пропорциональной давлению азота, по уравнению первого порядка. Эти изменения порядка реакции обусловлены не изменением механизма, а изменением степени покрытия поверхности адсорбированным азотом.

3. Расчет абсолютной величины скорости реакции приводит к значению, согласующемуся с опытной величиной для железного катализатора.

4. Экспериментальные данные различных авторов по синтезу и разложению аммиака на ряде катализаторов (железо, молибден, вольфрам, уран, церий, марганец, осмий, рутений, медь, платина) согласуются с уравнением (23), что указывает на общность механизма реакции. В большинстве случаев $\alpha = \frac{1}{2}$. Наблюдаемая энергия активации мало зависит от природы катализатора. Этот факт может рассматриваться как экспериментальное подтверждение существования соотношения бренстедовского типа между энергией активации и теплотой адсорбции азота на участках различных каталитических поверхностей. В связи с этим величина скорости синтеза, отнесенная к единице площади поверхности разных катализаторов, не может сильно различаться.

5. Сопоставлены скорости синтеза аммиака на неоднородной и однородной поверхностях. Показано существование оптимальной для скорости реакции теплоты адсорбции азота.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
30.I.1947

* При этом мы делаем предположение, представляющееся естественным, что места поверхности, наиболее сильно адсорбирующие азот, наиболее сильно адсорбируют яд.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **53**, 578, 1931.
2. E. Winter, Zeitschr. phys. Chem., B. **13**, 401, 1931.
3. М. Темкин и В. Пыжев, Журн. хим. физ., **13**, 851, 1939.
4. K. Love., P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3297, 1941.
5. S. Brunauer, K. Love, R. Keenan, J. Am. Chem. Soc., **64**, 751, 1942.
6. P. H. Emmett, J. Kummer, Ind. Eng. Chem., **35**, 677, 1943.
7. В. А. Ройтер, Журн. физ. хим., **14**, 1229, 1940.
8. А. И. Этерман, Диссертация, ГИАП, 1945.
9. С. Киперман, М. Темкин, Журн. физ. хим., **20**, 369, 1946.
10. С. Киперман, М. Темкин, Журн. физ. хим., **20**, 623, 1946.
11. С. Киперман, М. Темкин, Журн. физ. хим., **20**, 461, 1946.
12. М. Темкин, Журн. физ. хим., **15**, 296, 1941.
13. С. Корнейчук, П. Хризман, Журн. физ. хим., **18**, 389, 1944.
14. М. Темкин, Журн. физ. хим., **11**, 169, 1938; **14**, 1054, 1940.
15. М. Темкин, Журн. физ. хим., **4**, 573, 1933.
16. C. H. Kunsmann, J. Am. Chem. Soc., **51**, 688, 1929.
17. Ryo-Kijama, Rev. of Phys. Chem. of Japan, **13**, 125, 1939, цит. по Chem. Abstr.
18. P. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 35, 1934.
19. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, Z. Eletroch., **34**, 829, 1928.
20. C. H. Kunsmann, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2100, 1928.
21. Kunsmann, Lamar, Deming, Phil. Mag., (7), **10**, 1015, 1930.
22. R. Burk, Proc. Nat. Acad. Science, **13**, 67, 1927.
23. С. З. Рогинский, Изв. АН, Серия химическая, № 9, 1945; ДАН, **47**, 430, 1945.
24. C. Hinshelwood, R. Burk, J. Chem. Soc., **127**, 1105, 1925.
25. H. R. Hailes, Trans. Far. Soc., **27**, 601, 1931.
26. С. Мочан, И. Перевезенцев, С. Рогинский, Acta Physicochimica URSS, S. **2**, 203, 1936.
27. R. N. Barrer, Trans. Far. Soc., **32**, 490, 1936.
28. J. Jungers, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 679, 1935.
29. F. Haber, H. S. Greenwood, Z. Elektrochem., **21**, 741, 1915.
30. F. Haber, R. Le-Rossignol, Z. Elektrochem., **19**, 69, 1913.
31. F. Haber, DRP, 229129, 1909; Fortschr. anorg. Chem. Ind., 1, Abt. II, 614, 1922.
32. BASF. DRP, 254006.
33. G. Hagg, Z. phys. Chem., B. **6**, 221, 1929; **7**, 339, 1930.
34. F. Haber, Z. Elektrochem., **16**, 244, 1910.
35. E. Arnold, R. Burk, J. Am. Chem. Soc., **54**, 23, 1935.
36. G. M. Schwab, Z. phys. Chem., **128**, 161, 1927.
37. С. Киперман, Диссертация, Институт им. Карпова, 1946.
38. G. M. Schwab, H. Schmidt, Z. phys. Chem., **3**, 337, 1929.
39. J. K. Dixon, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2071, 1931.
40. Г. М. Шваб, «Катализ с точки зрения химической кинетики», К. Гиншельвуд, «Кинетика газовых реакций».
41. В. Франкенбургер, Успехи химии, **2**, 720, 1933.
42. Н. П. Кобозев, доп. глава в книге Мэкстеда «Катализ» (ОНТИ, 1936).
43. P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2682, 1937; Trans. Elektrochem. Soc., **71**, 383, 1937.
44. G. Messner, W. Frankanburger, Z. phys. Chem. Bochenst. Festb., 593, 1931; W. Frankenburger, A. Chodler, Trans. Far. Soc., **28**, 229, 1932.
45. W. Frankenburger, K. Mayrhofer, E. Schwamberger, Z. Elektrochem., **35**, 590, 1929; **37**, 473, 1931.
46. G. G. Joris, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **7**, 293, 1939.
47. J. Dixon, W. Steiner, Z. phys. Chem., B. **14**, 397, 1931; Z. Elektrochem., **36**, 807, 1930; Tiede, Hay, Ber., **66**, 85, 1933.
48. G. T. Beilby, G. G. Hemderson, J. Chem. Soc., **79**, 1245, 1901.
49. J. R. Dixon, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1763, 1931.
50. L. N. Brönstad, Chem. Rev., **5**, 931, 1928, сборник «Новые идеи в области катализа», **1**, 194, 1932.
51. A. T. Larson, R. S. Tour, Chem. Met. Eng., **26**, 647, 1923.
52. Л. Л. Клячко-Гурвич, Н. П. Кобозев, Журн. физ. хим., **14**, 650, 1940.
53. A. Mittasch, W. Frankenburger, Z. Elektrochem., **35**, 920, 1929.
54. W. R. Guyer, G. Joris, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **9**, 287, 1941.
55. B. A. S. F, DRP, 259674.
56. К. Т. Кожанова и М. Б. Каган, ЖФХ, **14**, 1250, 1940.
57. Davis, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1395, 1946.

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

II. ТОКИ ПАДАЮЩИХ КАПЕЛЬ

А. Фрумкин и *В. Левич*

1. Падающие капли

В этой части работы мы рассмотрим те электрические явления, которые возникают при движении металлических капель в растворах электролитов в поле тяжести.

Падение капель в жидкой среде было исследовано Адамаром [1] и Рыбчинским [2]. Они показали, что при малых числах Рейнольдса падение капли происходит без отклонения ее от сферической формы, причем внутри капли возникает движение жидкости, имеющее в разрезе вид двух вихрей.

Скорость падения капли выражается формулой

$$U = \frac{2}{3\mu} \frac{(\rho - \rho') a^2 g (\mu + \mu')}{2\mu + 3\mu'}. \qquad (1)$$

Обозначения те же, что и в части I [3].

Из (1) мы видим, что скорость падения жидкой капли больше скорости падения твердой сферы, даваемой известной формулой Стокса

$$U = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho') g a^2}{\mu}. \qquad (2)$$

В случае капель ртути в воде это различие в скоростях падения составляет около 15%.

Перейдем теперь к вопросу о падении ртутной капли в растворе электролита. Ясно, что движение жидкости на границе ртуть-раствор увлекает ионы внешней обкладки двойного слоя и, следовательно, создает конвективный ток вдоль поверхности капли. Этим током ионы будут сноситься к заднему концу капли. Накопление ионов на одном конце капли вызовет появление электрического поля. Это электрическое поле, очевидно, должно гнать их обратно вдоль поверхности частицы. С другой стороны, разность потенциалов, возникшая между передним и задним концами капли, может выравниваться через раствор объемными токами, текущими вдоль силовых линий поля. При этом возможны, очевидно, два предельных случая:

1. Выравнивание разности потенциалов через раствор происходит настолько быстро, что конвективный ток ионов вдоль поверхности компенсируется объемными токами через близлежащие слои раствора без заметного накопления зарядов у заднего конца капли. В этом случае конвективный перенос ионов вдоль поверхности происходит беспрепятственно и возникающее электрическое поле не тормозит движения жидкости вдоль поверхности. Поэтому скорость падения капли определяется, как и в отсутствие электролита, формулой (1).

2. Выравнивание потенциала практически не успевает происходить ионы непрерывно накапливаются у заднего конца капли до тех пор,

пока возникающее при этом электрическое поле не затормозит полностью конвективный перенос ионов вдоль поверхности*.

Иными словами, в этом случае возникающее электрическое поле полностью затормаживает движение ртути на поверхности капли и падение ее должно происходить так, как будто она была твердая. Скорость падения такой «отвердевшей» капли дается законом Стокса (2).

Точный расчет, проведенный В. Левичем [4], приводит к следующему выражению для скорости падения идеально поляризуемой капли в общем случае:

$$V = \frac{2}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{\mu+\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{3}$$

Из (3) мы видим, что при $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll \mu+\mu'$ осуществляется первый предельный случай, при выполнении обратного неравенства — второй. Таким образом, здесь, как и при движении в электрическом поле, увеличение поверхностной плотности заряда приводит к гашению движения.

Перенос ионов двойного слоя благодаря течению жидкости сопровождается появлением электрического поля в пространстве вокруг капли.

Расчет приводит к следующему выражению для распределения потенциала поля вблизи идеально поляризуемой капли, падающей в жидкости, не ограниченной стенками:

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}\,\frac{a^3}{r^2}\cos\theta, \tag{4}$$

где θ — угол между радиусом-вектором и направлением падения капли (см. часть III).

Уравнение, аналогичное уравнению (4), но с иным значением коэффициента перед $\frac{\cos\theta}{r^2}$, было выведено Смолуховским для случая падения твердой частицы [5].

Уравнение (4) применимо на расстояниях, малых по сравнению с диаметром трубки. Разность потенциалов между передним и задним концом капли, согласно уравнениям (3) и (4), равна

$$\Delta\Phi = \frac{U\varepsilon\mu}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\dfrac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)}. \tag{5}$$

Уравнение (5) без числовых коэффициентов может быть получено из размерностных соображений. Обозначим скорость движения жидкости на поверхности капли по отношению к осям координат, связанным с центром капли, через V, считая V положительным, если движение направлено вверх. Тогда сила, действующая на 1 см² поверхности капли со стороны внешней среды, по порядку величины равна $\frac{(U-V)\mu}{a}$. Сила эта уравновешивается вязким напряжением внутри капли $\frac{V'\mu'}{a}$

* Строго говоря, помимо выравнивания концентрации ионов с помощью объемных токов возможно выравнивание благодаря поверхностной диффузии и электропроводности, но этим малым эффектом мы здесь, как и в первой части работы, пренебрегаем.

и торможением со стороны возникающего электрического поля $\frac{\varepsilon \Delta \Phi}{a}$. По порядку величины, следовательно,

$$\frac{V\mu'}{a} + \frac{\varepsilon \Delta \Phi}{a} \sim \frac{(U - V)\mu}{a}.$$

Но, как было уже указано в § 4 ч. I, по порядку величины

$$\Delta\Phi \sim \frac{V\varepsilon}{\varkappa},$$

откуда

$$\Delta\Phi \sim \frac{U\varepsilon\mu}{\varkappa\left(\mu + \mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Если в растворе падает дождь капель, то вдоль столба падающих капель установится некоторая разность потенциалов, так наз. «седиментационный потенциал».

Предположим, что число капель в единице объема раствора достаточно мало, так что расстояние между каплями, по сравнению с их собственными размерами, будет велико. Тогда можно считать, что падение каждой капли происходит независимо и электрические поля их складываются аддитивно. В этом случае седиментационный потенциал может быть точно вычислен.

Рассмотрим сначала подробнее случай одной капли, падающей в столбе жидкости. Найдем среднее значение потенциала $\bar{\varphi}_u$ в некоторой части плоскости S, которая находится над каплей на расстоянии малом по сравнению с радиусом столба, но не пересекает капли, причем линейные размеры сечения столба велики по сравнению с размерами капли. Начало координат будем считать в центре капли. Площадь той части плоскости, которая лежит между значениями угла θ и $\theta + d\theta$, равна $\frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta} d\theta$, и, следовательно, используя уравнение (4), мы получаем

$$\bar{\varphi}_u = \frac{1}{S} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{2\pi r^2 \sin\theta}{\cos\theta} \varphi d\theta =$$

$$= \frac{2\pi}{S} \frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4}{3\varkappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \sin\theta\, d\theta = -\frac{2\pi}{S} \frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4}{3\varkappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Подобным же образом для части плоскости, лежащей ниже капли находим

$$\bar{\varphi}_d = \frac{2\pi}{S} \frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4}{3\varkappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Таким образом, седиментационный потенциал, вызываемый падением этой капли в столбе жидкости, равен

$$\bar{\varphi}_d - \bar{\varphi}_u = \frac{4\pi}{S} \frac{\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4}{3\varkappa\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}.$$

Обозначим среднее число капель в единице объема через n. Седиментационный потенциал E на единицу длины в столбе жидкости, в котором падает дождь капель, очевидно, равен

$$E = nS\left(\overline{\varphi_d} - \overline{\varphi_u}\right) = \frac{4\pi n\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{2\pi a^2\mu U\varepsilon n}{\varkappa\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)} =$$

$$= \frac{a\varepsilon nP}{(2\mu+3\mu')\varkappa+\varepsilon^2}, \tag{6}$$

где P — вес капли, а S — сечение трубки, в которой происходит падение капель. Как и подвижность капли во внешнем поле (см. ч. I, уравнение (32а)), величина E проходит через максимум при $\varepsilon_{\max} = \sqrt{\varkappa(2\mu+3\mu')}$. Последнее выражение в уравнении (6) можно сопоставить с уравнением (8) части I. Уравнение (6) получается из уравнения (8), как и в случае соответствующих соотношений для подвижности в электрическом поле, заменой величины μ на $2\mu+3\mu'$ и d на a.

Если замкнуть столб жидкости длиной L и сечением S с помощью внешнего сопротивления W, то через внешнюю цепь происходит выравнивание разности потенциала, так что через весь столб жидкости и внешнее сопротивление течет ток I, который накладывается на систему локальных токов падающих капель. Так как э. д. с. в этой цепи равна EL, то

$$I = \frac{EL}{\frac{L}{S\varkappa}+W} = \frac{I_0\frac{L}{S\varkappa}}{\frac{L}{S\varkappa}+W}, \tag{7}$$

где I_0 — ток, который течет, если $W=0$, т. е. столб замкнут накоротко. Согласно (6) и (7),

$$I_0 = ES\varkappa = \frac{4\pi nS\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{3\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{2\pi a^2 nSU\varepsilon\mu}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}. \tag{8}$$

В случае положительно заряженных капель ток во внешней цепи течет от нижнего конца столба к верхнему, а в самом столбе жидкости от верхнего к нижнему, т. е. в направлении, обратном направлению локальных токов вблизи каждой капли. Действительно, замыкание концов столба жидкости эквивалентно наложению на него внешней разности потенциалов, равной по величине и обратной по знаку суммарному седиментационному потенциалу EL. При этом потенциал, определяемый уравнением (4), уменьшается. Найдем величину этой поправки для того случая, когда она наиболее существенна,— именно, когда капля находится в первом режиме движения $\left(\frac{\varepsilon^2}{\varkappa} \ll 2\mu+3\mu'\right)$. В этом случае, согласно уравнению (9) ч. I, потенциал в столбе жидкости вблизи капли, возникающий вследствие протекания тока I_0, равен

$$E\left\{r+\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^2}\right\}\cos\theta,$$

так что вместо (4) мы получаем

$$\varphi = \frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga\cos\theta}{3\varkappa(2\mu+3\mu')}\left\{\frac{a^3}{r^2} - 4\pi na^3\left(r+\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^2}\right)\right\}. \tag{9}$$

У поверхности капли, т. е. при $r=a$, отношение второго члена в уравнении () к первому равно $6\pi na^3$, т. е. при наших предположениях

(расстояние между каплями велико по сравнению с их радиусом) мало. Иначе говоря, замыкание внешней цепи не оказывает существенного влияния на распределение потенциала в непосредственной близости каждой капли, что оправдывает использование в уравнении (8) значения E из (6).

При разомкнутой внешней цепи суммарная величина тока через каждое горизонтальное сечение столба жидкости равна нулю, иначе говоря, количества электричества, переносимые конвективным током движения внешней обкладки двойного слоя и током электропроводности, равны между собой и обратны по знаку. Можно было бы представить себе, что величина тока электропроводности как раз равна «току падающих капель», текущему во внешней цепи и в столбе жидкости при коротком его замыкании. В действительности это не так, как легко убедиться из следующего расчета. Проведем горизонтальную плоскость, пересекающую каплю. Обозначим через θ_a угол между радиусом-вектором, проведенным из центра капли к точкам пересечения поверхности капли с этой плоскостью и вертикалью. Ток электропроводности, выходящий из нижней части капли и входящий в верхнюю, а следовательно проходящий через указанное сечение раствора, равен

$$I' = \varkappa \int_0^{\theta_a} \frac{\partial \varphi}{\partial r} 2\pi a^2 \sin\theta d\theta = \frac{2\pi\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^3}{3\left(2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} \sin^2\theta_a.$$

Число капель в трубке, для которых величина θ_a лежит между θ и $\theta + d\theta$, равно $nSa\sin\theta d\theta$ и, следовательно, весь ток электропроводности равен

$$I'' = \int_0^{\pi} I' nSa \sin\theta d\theta = \frac{8}{9} \frac{\pi\varepsilon(\rho - \rho')\, g a^4 nS}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \frac{2}{3} I_0.$$

Причина различия между I'' и I_0 станет ясной, если учесть, что общий ток, который течет через жидкость при коротком замыкании столба, и ток электропроводности, текущий при разомкнутой цепи, соответствуют разности потенциалов на концах столба, которые по своей абсолютной величине равны; в то же время по отношению к току I_0 раствор ведет себя практически как однородный проводник, а линии тока I'', складывающегося из локальных токов отдельных капель, огибают поверхность капель и отклоняются от кратчайшего пути.

Из уравнения (7) для первого предельного случая движений следует

$$I_0 = 2\pi n\varepsilon a^2 S\mu(\mu + \mu')^{-1} U'.$$

Так как величина $4\pi\varepsilon a^2 nSU'$ выражает полный заряд внутренней обкладки двойного слоя на каплях, которые проходят сечение трубки в единицу времени, то в этом случае величина тока, вызываемого падением капель, отличается от той, которая получилась бы при падении шаров со свободным зарядом, равным полному заряду внутренней обкладки двойного слоя, только коэффициентом $\frac{\mu}{2}(\mu + \mu')^{-1} \sim 0.2$ *.

* Такой результат кажется на первый взгляд удивительным, однако легко понять, что при первом предельном случае падения конвективный ток переносит из нижней части капли в верхнюю, т. е. на расстояние порядка a, количество электричества порядка $2\pi a U'\varepsilon$. Произведение этих величин $2\pi a^2 U'\varepsilon$ — величина того же порядка, что и произведение из скорости падения и величины полного заряда в случае заряженного шара $4\pi a^2 \varepsilon U'$.

Приведенные рассуждения теряют свою силу в случае «частого» дождя ртутных капель, в котором расстояния между каплями уже невелики по сравнению с радиусом капель, т. е. $n^{1/3} \sim a$. В этом случае, представляющем, впрочем, лишь теоретический интерес, так как реализация его на опыте затруднена, электрические поля вблизи каждой капли нельзя уже рассматривать изолированно друг от друга и локальные нарушения эквипотенциальности усредняются. Это соответствует как бы повышению электропроводности среды, окружающей каплю, вследствие чего тормозящее действие заряда на движение поверхности капли уменьшается. Кроме того, в этих условиях замыкание внешней цепи оказывает уже существенное влияние на распределение потенциала вблизи каждой капли и для предельного случая очень «частого» дождя при коротком замыкании внешней цепи тормозящее действие заряда должно было бы совершенно исчезать, подобно тому, как это происходит при продавливании жидкости через твердую диафрагму. В случае «частого» дождя замыкание внешней цепи должно также оказывать влияние на скорость падения капель.

Строгая применимость уравнения (4) связана с рядом условий, выполнение которых на опыте может представить некоторые трудности. Именно, число Рейнольдса должно быть меньше единицы, между тем при падении капель ртути в воде $a = 10^{-2}$, $U \sim 30$ см/сек и, следовательно, $\mathrm{Re} \sim 30$. Далее, изменение разности потенциалов у поверхности капли должно быть мало по сравнению с исходным скачком потенциала, и, следовательно,

$$\frac{\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^2}{3\varkappa\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)} = \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon U\mu}{2\varkappa\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)} < \frac{\varepsilon}{C}$$

или

$$\frac{1}{2}\,\frac{U\mu}{\varkappa(\mu+\mu')+\frac{\varepsilon^2}{3}} < \frac{1}{C}, \tag{10}$$

где C — емкость двойного слоя.

Выполнение условия (10) при малых значениях концентрации ($10^{-3}N$ и ниже) возможно лишь в том случае, если величина ε не слишком мала.

Все приведенные формулы относятся к случаю идеально поляризуемой капли. В присутствии ионов ртути возникающие благодаря конвективному току изменения скачка потенциала в двойном слое частично выравниваются разрядом на поверхности ртути, что приводит к уменьшению седиментационного потенциала. Одновременно уменьшается и эффект торможения движения. Из-за сложной зависимости между величиной предельного тока диффузии и углом θ точный расчет, как и для аналогичного случая, разобранного в § 4 ч. I, невозможен. Если бы предельный ток диффузии не зависел от θ, то при неполной поляризуемости капли уравнение (6) надо было бы заменить (см. ч. I) следующим:

$$E = \frac{4\pi}{3}\,\frac{n\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4k^{-1}}{\varkappa(2\mu+3\alpha')+\varepsilon^2k^{-1}} = \frac{4}{3}\,\frac{\pi n\varepsilon(\rho-\rho')\,ga^4}{\varkappa k(2\mu+3\mu')+\varepsilon^2}, \tag{11}$$

где $k = 1 + \frac{a}{2\varkappa\nu}$. Это выражение во всяком случае позволяет приблизительно оценить величину снижения седиментационного потенциала, вызванного неполной поляризуемостью капель. Подобным же образом уравнение (3) нужно заменить таким:

$$U = \frac{2}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{k(\mu+\mu')+\dfrac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{k(2\mu+3\mu')+\dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}}.$$

Падение капель ртути в жидкости, содержащей ионы ртути, помимо разделения электрических зарядов, должно вызвать изменение концентрации ионов ртути; при положительном заряде капель последняя будет увеличиваться в верхней части столба и уменьшаться в нижней. Это должно привести к возникновению некоторой разности потенциалов между ртутными электродами первого рода, находящимися в соприкосновении с раствором, которая по знаку обратна седиментационному потенциалу. В отличие от седиментационного потенциала этот эффект не исчезает после прекращения падения капель через раствор, а сохраняется до выравнивания разности концентраций в столбе жидкости диффузией. Если капли ртути получаются в верхней части столба жидкости и сливаются в одно целое в его нижней части, то при этом также возникают изменения концентрации, хорошо известные из теории капельного электрода. При этом, однако, концентрация ионов ртути в верхней части столба уменьшается, а в верхней его части увеличивается, т. е. знак изменения концентрации будет обратным тому, который зависит от самого процесса падения. Возможно, что в этом объяснение некоторых явлений, наблюдавшихся в опытах с капельными электродами Биллицером [6].

Выведенные в этой работе соотношения могут быть сопоставлены с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах [7]. В опытах Бах дождь капель получался продавливанием ртути через стеклянную диафрагму со скоростью 3,1 см^3 ртути в секунду. Капли падали через столб освобожденного от кислорода раствора состава $x\,KNO_3 + 10^{-6}N\,Hg_2(NO_3)_2 + 2\cdot10^{-7}N\,HNO_3$, высотой в 90 см и диаметром 3 см, и сливались в нижней части столба в сплошную массу ртути. Для измерения тока I к столбу жидкости с помощью двух каломельных электродов присоединялась боковая цепь с сопротивлением W.

В работе приведены значения тока падающих капель I_0, вычисленные из I и W по уравнению (7) для величин x, изменявшихся в пределах $1N$ до $10^{-5}N$. В одном опыте из величины тока капельного электрода, возникавшего при коротком замыкании ртути под стеклянной диафрагмой с нижней поверхностью ртути, и заряда вытекавшей ртути, найденного из электрокапиллярной кривой по величине ее потенциала, измеренного при тех же условиях, была вычислена поверхность капель, образующихся в единицу времени, и из поверхности и объема вытекавшей в секунду ртути—среднее значение радиуса капель $a = 1{,}1\cdot10^{-2}$ см. Применение к этим опытам уравнения (7) встречает ряд трудностей:

1. В условиях опыта величины $U \sim 30$ см/сек и, следовательно, число Рейнольдса $\mathrm{Re} \sim \frac{30\cdot1{,}1\cdot10^{-2}}{10^{-2}} \sim 30$, т. е. значительно превосходит единицу. Непосредственное наблюдение показало, что движение жидкости носило турбулентный характер и траектория капель отклонялась от вертикальной.

2. В начальный период падения, когда заряд капли был еще мал, в более разбавленных растворах условие (10) не выполнялось.

3. Выведенные соотношения относятся к дождю капель одинаковых размеров. В условиях опыта Н. Бах это условие также не было выполнено и величина $a = 1{,}1\cdot10^{-2}$ см выражает только некоторое среднее значение a $\left(\text{по способу вычисления } \frac{\Sigma a^3}{\Sigma a^2}\right)$. Кроме того, величина a не определялась для каждого раствора в отдельности; между тем вслед-

ствие зависимости величины пограничного натяжения от состава раствора условия образования капель для разных растворов несколько различались.

4. При выводе уравнений (6) и (7) предполагалось, что величина плотности заряда капель ε во время падения остается постоянной. В опытах Н. Бах при измерении тока падающих капель ртуть, вытекавшая из диафрагмы, не была соединена с каким-либо другим электродом и, таким образом, заряд капель в момент их вытекания равнялся нулю. При падении через раствор, содержавший ионы $Hg_2^{\cdot\cdot}$, капли приобретали положительный заряд, так что величина ε росла во время падения. Нетрудно видоизменить уравнение (7) применительно к случаю линейного возрастания ε с пройденным каплей путем l. Так как величина $4\pi a^3 nSu$ равна объему ртути γ, протекающему через сечение столба в единицу времени, то из уравнений (6) и (7) следует

$$l_0 = \frac{3}{2}\frac{\gamma\varepsilon\mu}{a\left(\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\right)}. \tag{12}$$

Предположим теперь, что величина ε линейно возрастает с l, и обозначим значение ε, которое капля приобретает после прохождения через столб жидкости длиной L, через ε_L. Тогда

$$l_0 = \frac{3\gamma\mu}{2a}\cdot\frac{1}{L}\int\limits_0^L \frac{\varepsilon\,dl}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}} = \frac{3\gamma\mu}{2a}\cdot\frac{1}{L}\int\limits_0^L \frac{\varepsilon_L\frac{l}{L}\,dl}{\mu+\mu'+\frac{l^2}{L^2}\cdot\frac{\varepsilon_L^2}{3\varkappa}}$$

$$= \frac{9}{4}\frac{\gamma\mu}{a}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L}\ln\left(\frac{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{\mu+\mu'}\right). \tag{13}$$

Так как в опытах Н. Бах $\gamma = 3{,}1$ см^3/сек, $\mu = 0{,}0105$, $\mu' = 0{,}0157$, $a = 1{,}1\cdot 10^{-2}$, то вместо уравнения (13) можно написать, переходя, кроме того, к практическим единицам,

$$l = 15{,}3\cdot 10^{-7}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L}\lg(1+1{,}27\cdot 10^8\varepsilon_L^2\varkappa^{-1}). \tag{13a}$$

Если после прохождения столба жидкости длиной L капля приобрела заряд ε_{L_1}, который затем возрастал по линейному закону до значения, соответствующего длине пути L, то для отрезка пути $L-L_1$, как легко показать, вместо (14) получается

$$l_0 = \frac{9\gamma\mu}{4a}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L-\varepsilon_{L_1}}\ln\frac{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}}{\mu+\mu'+\frac{\varepsilon_{L_1}^2}{3\varkappa}} =$$

$$= 15{,}3\cdot 10^{-7}\frac{\varkappa}{\varepsilon_L-\varepsilon_{L_1}}\lg\frac{1+1{,}27\cdot 10^8\varepsilon_L^2\varkappa^{-1}}{1+1{,}27\cdot 10^8\varepsilon_{L_1}^2\varkappa^{-1}}. \tag{14}$$

Для использования уравнения (13) необходимо знать значение заряда, приобретаемого каплей в конце ее пути.

Одним из нас (В. Левичем) были найдены следующие выражения для тока диффузии на кв. сантиметр поверхности капли, движущейся в растворе [8]:

$$(j_d)_l = 0{,}85\left(\frac{DV}{a}\right)^{1/2} n_k F c_k \quad \text{(жидкая капля)}, \tag{15}$$

$$(j_d)_s = 1{,}1\left(\frac{D^2U}{a^2}\right)^{1/3} n_k F c_k \quad \text{(твердая капля)}; \tag{16}$$

здесь D — коэффициент диффузии; n_k — валентность; c_k — концентрация диффундирующего вещества (в молях на куб. сантиметр). В данном случае $D = 0{,}78 \cdot 10^{-5}$ (вычислено из подвижности иона ртути при 25°—68,6 с пересчетом на 18°) и $n_k c_k = 10^{-9}$. V — скорость движения поверхности капли у ее экватора. Между V и U существует в случае «жидкой» капли соотношение $V = \frac{\mu U}{2(\mu + \mu')}$.

Как было разъяснено, режим падения капли ртути в растворе электролита соответствует режиму падения жидкой капли, если $\varepsilon \ll \varepsilon_{max}$, и режиму падения твердой, если $\varepsilon \gg \varepsilon_{max}$, где $\varepsilon_{max} = \varkappa^{1/2}(2\mu + 3\mu')^{1/2}$. Так как зависимость j_d от U для промежуточных значений ε неизвестна, то при вычислении ε делалось приближенное допущение, согласно которому величина j_d выражается уравнением (15) для всех значений $\varepsilon < \varepsilon_{max}$ и уравнением (16) для $\varepsilon > \varepsilon_{max}$. Для вычисления U в первом случае применялось уравнение (1), во втором — уравнение (2). Отсюда с помощью (15) и (16) получаем

$$(j_d)_l = 5{,}9 \cdot 10^{-6}\ \text{А/см}^2 \quad \text{и} \quad (j_d)_s = 2{,}7 \cdot 10^{-6}\ \text{А/см}^2.$$

При общей концентрации раствора ниже $10^{-2}N$ можно принять, что практически во время всего падения выполнено условие $\varepsilon > \varepsilon_{max}$. Вычисление ε_L производилось в этом случае по формуле

$$\varepsilon_L = \frac{L}{U_2}(j_d)_s = 7{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{кулонов/см}^2.$$

Для наиболее разбавленного из исследованных растворов ($\varkappa = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$) необходимо внести поправку на неполную поляризуемость, так как величина $k = 1 + \frac{\sigma}{2\varkappa W}$ в этом случае была отлична от единицы. Действительно, согласно уравнению $W = \frac{RT}{2Fj_d}$ для $j_d = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$, $W = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $k = 1{,}5$. В этом случае на основании уравнения (11) величину $(\mu + \mu')$ в уравнении (13) нужно заменить на $(\mu + \mu')k$, что, впрочем, мало сказывается на результате, который в основном определяется коэффициентом перед логарифмом. Для раствора $10^{-4}N\ KNO_3$ ($\chi = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$) величина $k = 1{,}08$ и поправка на неполную поляризуемость уже не имеет практического значения.

В $1N$ растворе на всем пути $\varepsilon < \varepsilon_{max}$; величина ε_L вычислялась по соотношению $\varepsilon_L = \frac{L}{U_1}(j_d)_l = 14{,}6 \cdot 10^{-6}$ кулонов/см^2.

Для растворов с общей концентрацией $10^{-2}N$ и $10^{-1}N$ в заметной части пути капли $\varepsilon < \varepsilon_{max}$. В этих случаях расчет производился следующим образом. Для каждого раствора вычислялось значение ε_{max}, после чего из соотношения

$$\varepsilon_{max} = \varepsilon_{L_1} = \frac{L}{U_1}(j_d)_l$$

определялось значение пути L_1, который должна была пройти капля, чтобы приобрести заряд, равный ε_{max}. Значение заряда ε_L, приобретаемого каплей в конце падения, определялось из уравнения

$$\varepsilon_L - \varepsilon_{max} = \frac{L - L_1}{U_2}(j_d)_s.$$

Подставляя найденные значения ε_{L_1} и ε_L в уравнения (13) и (14), легко найти значения I_1 и I_2, соответствующие первому и второму отрезку пути, и отсюда I_0 по уравнению

$$I_0 = \frac{I_1 L_1 + I_2 (L - L_1)}{L}.$$

Весь ход вычисления ε не вполне надежен; однако это вносит гораздо меньшую неопределенность в вычисление величины I, чем могло бы казаться на первый взгляд, ибо изменение ε в известных пределах не очень сильно сказывается на величине I. Окончательные результаты вычислений сведены в табл. 1 (в третьем столбце даны вычисленные значения ε в конце пути капли).

Таблица 1

Токи падающих капель в растворах

$x\ KNO_3 + 10^{-6}\ N\ Hg_2(NO_3)_2 + 2 \cdot 10^{-7}\ N\ HNO_3$

x	$\varkappa$	ε_L	$I_{0\text{выч}}$	$I_{0\text{набл}}$ (по Н. Бах)
$1\ N$	$8{,}05 \cdot 10^{-2}$	$14{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
$10^{-1} N$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$11{,}6 \cdot 10^{-6}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
$10^{-2} N$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3} N$	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
$10^{-4} N$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$*	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
$10^{-5} N$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$*	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$17 \cdot 10^{-7}$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$

Принимая во внимание, насколько условия опыта отличались от тех, для которых можно требовать строгой применимости теории, а также некоторую ненадежность вычисления ε_L, согласие теории с опытом нужно считать вполне удовлетворительным. Теория приводит во всяком случае к правильным по порядку величины значениям I_0 и правильно передает зависимость I_0 от электропроводности в широком интервале значений. Напомним, что в случае твердых частиц вместо уменьшения величины I_0 при разбавлении раствора наблюдалось бы ее возрастание.

2. Вытекание ртути из капилляра

Антвейлер [9] наблюдал, что при вытекании воды из капиллярного отверстия в капле происходит вихреобразное движение жидкости, аналогичное тому, которое изображено на рис. 1. Скорость его тем больше, чем больше скорость струи жидкости, выходящей из капилляра. При вытекании капель ртути в растворах электролитов также должны были бы возникнуть такие движения. Несмотря на это, при выводе хорошо известной формулы Ильковича — Райдиля — Мак Гиллаври, лежащей в основе полярографического анализа, предполагается, что при росте капли (как при раздувании резинового шара) происходят лишь радиальные перемещения, и широкая применимость этой формулы показывает, что во многих случаях тангенциальным движением жидкости можно пренебречь. Однако Крюкова и Кабанов [10] нашли, что в растворах электролитов достаточно высокой концентрации наблюдаются формы полярографических кривых, указывающие на наличие движений, связанных с процессом вытекания ртути, и могли обнаружить эти движения непосредственным наблюдением. Схематическая картина движений при вытекании ртути из капилляра дана на рис. 1. Движения эти могут

* Исправлено на электропроводность исходной воды $\sim 1 \cdot 10^{-6}$.

привести к появлению особых максимумов на полярографических кривых, которые в отличие от обычных максимумов, связанных с неравномерностью поляризации поверхности ртути, можно назвать полярографическими максимумами 2-го рода. Мы здесь, однако, не будем подробнее останавливаться на теории этих максимумов, а ограничимся случаем, когда рост капли в растворе электролита происходит без прохождения тока, т. е. не сопровождается электролизом. Движения на ртутном электроде будут рассмотрены в одной из следующих работ.

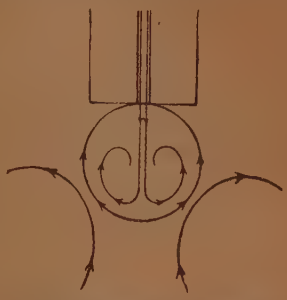


Рис. 1. Движение жидкости при вытекании ртути из капилляра

Движения, возникающие в капле в связи с процессом вытекания, должны сносить заряды двойного слоя к верхней части капли; появляющееся при этом электрическое поле тормозит движение — в особенности при больших зарядах и малой электропроводности раствора. Так как с качественной стороны картина явления совершенно аналогична разобранной нами для случая падающих капель, то нет необходимости на ней подробно останавливаться. Из-за сложности динамических условий в случае вытекания построение строгой количественной теории представляется затруднительным. Из теории токов падающих капель можно, однако, заимствовать соотношение, которое с пользой применимо и к данному случаю. Скорость V в точке поверхности капли, для которой $\theta=\frac{\pi}{2}$, отнесенная к системе координат, неразрывно с ней связанной, как показано в ч. III, в случае идеально поляризуемой капли, равна

$$V=\frac{1}{3}\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{17}$$

Если мы обозначим через V_0 значение V при тех же μ и μ', но при $\varepsilon=0$, то согласно уравнению (17)

$$\frac{V}{V_0}=\frac{(2\mu+3\mu')}{\left(2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\right)}. \tag{18}$$

Из качественного обзора явлений при движении заряженной поверхности, данного в § 1, ясно, что соотношение такого же рода, как уравнение (18), должно быть применимо и к случаю вытекания капли, и что изменение динамических условий может привести лишь к некоторому изменению числовых коэффициентов. Движение поверхности ртути при вытекании капли передается близлежащим слоям раствора, как это изображено на рис. 1, и делается доступным наблюдению, если в растворе взвешены, например, частицы угольного порошка. Таким путем уравнение (18) было подвергнуто полуколичественной проверке Т. Крюковой, любезно разрешившей нам использовать полученные ею результаты. Вытекание ртути происходило при постоянных потенциалах в растворе, освобожденном от кислорода, со скоростью 10,8 мг/сек, диаметр капель равнялся 1,1 мм, время капанья $\tau=0{,}9$ сек. Относительная оценка скорости движения взвешенных в жидкости частиц происходила визуально с помощью микроскопа вблизи нижней поверхности капли — в той ее части, где скорость движения наибольшая. Максимальная скорость была $\sim$4—5 мм/сек.

Относительные значения скорости, т. е. значения $\frac{V}{V_0}$, наблюденные при различных концентрациях и потенциалах, отмечены на рис. 2

стрелками. После проведения этих измерений были вычислены значения функции $f=\frac{2\mu+3\mu'}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}$. Вводя численные значения μ и μ' и выражая ε и $\varkappa$ в практических единицах, получаем

$$f=\frac{0{,}068}{0{,}068+10^7\varepsilon^2\varkappa^{-1}}.$$

Значения ε были вычислены из непосредственных измерений емкости поверхности ртути в растворах KCl, для $1N$, $0{,}1N$ и $0{,}01N$ KCl по измерениям Борисовой [11], для $0.0001N$ KCl по данным Ворсиной [12], для $0{,}001N$

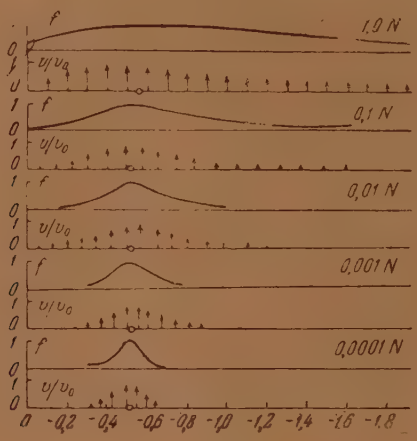


Рис. 2. Относительные значения скорости тангенциального движения жидкости вблизи растущей капли в растворах KCl при различных потенциалах капли: стрелки — приближенные опытные значения по Т. А. Крюковой; сплошные кривые вычислены по уравнению (18)

были использованы средние значения из данных Ворсиной и Борисовой. Для вычисления ε из измеренной емкости необходимо еще знание положения заряда нулевой точки ($\varepsilon=0$). Последнее может быть определено из электрокапиллярных измерений или (в разбавленных растворах) из положения минимума на кривой зависимости емкости от поляризации. На рис. 2 вычисленные величины f в зависимости от потенциала даны в виде кривых; потенциалы ртути на оси абсцисс отнесены к нормальному каломельному электроду. Крестиком на оси абсцисс показано положение точки нулевого заряда для соответствующего раствора (—0,56 в N KCl, — 0,52 в $0.1N$, $0{,}01N$ и $0{,}001N$ KCl, —0,51 в $0{,}0001N$ KCl). Как видно из рис. 2, вычисленные кривые правильно передают наблюденную на опыте зависимость скорости движения от потенциала и концентрации раствора. В то время как в хорошо проводящем растворе $1N$ KCl при всех исследованных потенциалах капля ведет себя как «жидкая», т. е. рост ее происходит так, как это изображено на рис. 1, по мере уменьшения электропроводности раствора область потенциалов, в которой можно наблюдать тангенциальные движения поверхности, все более суживается и в разбавленных растворах движение вытекания наблюдается лишь в непосредственной близости максимума электрокапиллярной кривой. При других потенциалах поверхность ртути ведет себя как «твердая», вернее, как упругая мембрана и рост капли сопровождается лишь радиаль-

ным движением ртути. На кривых зависимости величины $\frac{V}{V_0}$ от потенциала, особенно в растворах с более высокой концентрацией, также хорошо видно более быстрое убывание скорости движения при переходе от точки нулевого заряда к более положительным потенциалам — по сравнению с переходом к более отрицательным потенциалам, что связано с большими значениями емкости положительно заряженной поверхности ртути.

При переходе от падающих капель к растущей капле не было учтено одно обстоятельство, которое заставляет внести некоторую поправку в развитую здесь теорию. Для поддержания постоянного потенциала растущей капли через нее должен протекать некоторый ток заряжения, плотность которого равна $\varepsilon\tau^{-1}$, так что, в отличие от падающей капли, полный ток на растущую каплю не равен нулю. Благодаря тому что сопротивление раствора для линий тока, идущих к поверхности капли вблизи конца капилляра, несколько выше, чем сопротивление по отношению к линиям тока, которые идут к нижней части капли, заряжение капли происходит не совсем равномерно, вследствие чего должны возникать разности потенциала и пограничного натяжения, а следовательно, и движения, которые стремятся эти разности нивелировать. В отличие от движений, рассмотренных выше, эти движения должны сказываться тем сильнее, чем выше заряд и чем меньше электропроводность раствора. Ввиду малости тока заряжения эффект этот мал и пока не был обнаружен на опыте.

Представляет интерес случай вытекания ртути в раствор, содержащий ионы ртути, или аналогичный случай амальгамы в растворе, содержащем ионы соответствующего металла. В этих условиях в уравнении (18) величина $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}$ должна быть разделена на некоторый «коэффициент деполяризации» $k=1+\frac{a}{2\pi W}$, значение которого было разъяснено выше.

$$\frac{V}{V_0}=\frac{(2\mu+3\mu')}{2\mu+3\mu'+\frac{1}{k}\frac{\varepsilon^3}{\varkappa}}. \tag{19}$$

Из уравнения (19) следует, что при наличии деполяризации тангенциальные движения должны сохраниться и при более высоких значениях ε. Этот вывод еще не был проверен на опыте.

В дальнейшем предполагается уточнить проверку уравнений (18) и (19) при помощи объективных измерений скорости V при различных потенциалах и концентрациях, а также произвести измерения в присутствии веществ, оказывающих тормозящее действие на движение поверхности (поливалентные катионы, капиллярно активные вещества и т. д.).

Выводы

1. Определена зависимость седиментационного потенциала и тока, вызываемого падением капель ртути в растворе электролита, от радиуса капли, плотности заряда, электропроводности и вязкости раствора и показано, что, в зависимости от значения безразмерной величины $\frac{\varepsilon^2}{\varkappa(2\mu+3\mu')}$, поведение капель различно. При малых значениях этой величины капли ртути ведут себя как «жидкие»; при больших значениях возникающие при движении электрические поля тормозят движение поверхности и капли ведут себя как «твердые». Выведенные соотношения были подтверждены сравнением с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах.

2. Показано, что в зависимости от значений этой же величины процесс вытекания капли ртути также происходит по-разному: при малых ее значениях вытекание сопровождается вихревыми движениями ртути внутри капли, причем на поверхности ртуть течет от нижней части капли к верхней, увлекая прилегающие слои раствора, а при больших ее значениях рост капли сопровождается только радиальным движением жидкости, как это обычно и принимается в теории полярографического анализа. Эти выводы были проверены по наблюдениям Т. Крюковой над движением жидкости при вытекании ртути в растворы KCl различной концентрации.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Hadamard, C. R. **152**, 1735, 1911.
2. Рыбчинский, Bull. Acad. Sci. Cracovie **1**, 40, 1911.
3. Фрумкин и Левич, Журн. физ. хим. **19**, 573, 1945.
4. Левич, ч. III, Журн. физ. хим. **21**, 689 (1947).
5. Smoluchowski в Graetz, Handb. der Elektrizität und des Magnetismus, **2**, 385, 1914.
6. Billitzer, Z. physik. Chem. **48**, 513, 1904.
7. Н. Бах, Acta physicochimica URSS **1**, 27, 1934.
8. Левич, Журн. физ. хим. (печ.).
9. Antweiler, Z. Elektrochem. **47**, 839, 1938.
10. Крюкова и Кабанов, Журн. физ. хим. **13**, 1454, 1939; ibid. **15**, 473, 1941; Крюкова, Журн. физ. хим. **21**, 365 (1947).
11. Борисова и Проскурин, Журн. физ. хим. **21**, 463 (1947).
12. Ворсина и Фрумкин, Докл. АН СССР **24**, 918, 1939.

ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА

IV. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ДВУХОСНОВНЫХ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

А. Грановская

Разработанный нами метод измерения давления пара чистого вещества по его истечению через малые отверстия в вакуум [1] был применен к последовательным членам гомологического ряда двухосновных насыщенных кислот. Была исследована щавелевая кислота (применяемая для установки

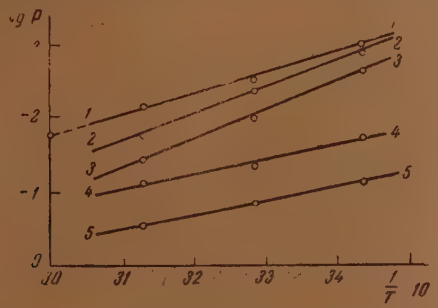


Рис. 1. Давление пара двухосновных насыщенных кислот

1 — щавелевая кислота; *2* — малоновая; *3* — янтарная; *4* — глутаровая; *5* — адипиновая.

титров), янтарная и адипиновая кислоты (Мерк), малоновая и глутаровая кислоты (Кальбаум). Результаты приведены в таблицах 1—5. Температура кипения янтарной кислоты 235° С, глутаровой 302° С, адипиновая кислота при 265° С имеет давление пара 100 мм Hg. Щавелевая и малоновая кислоты разлагаются при нагревании, поэтому точку кипения определить нельзя. Лишь для одной из этих кислот исследовалось давление пара: Нойес и Уобб [2] в 1926 г. определили по методу струи давление пара щавелевой кислоты.

Таблица 1

Давление пара щавелевой кислоты

t, °С	P, мм Hg	$P_{ср}$
18,5	0,0008137 0,0008171 0,0008259	0,00081
32,7	0,0030803 0,0030613 0,0030615	0,00306
47,0	0,0077936 0,0078091 0,0078122	0,007805

Таблица 2

Давление пара малоновой кислоты

t, °С	P, мм Hg	$P_{ср}$
18,5	0,0010802 0,0010863 0,0010931	0,001086
32,7	0,0040421 0,0040376 0,0040503	0,004040
47,0	0,015693 0,015791 0,015662	0,015715

Экстраполяция данных табл. 1 к самой низкой температуре, при которой работали Нойес и Уобб (60° С), дает значения давления пара 0,0147 мм, тогда как Нойес и Уобб приводят величину 0,0108 мм.

Таблица 3

Давление пара янтарной кислоты

t, °C	P, мм Hg	$P_{ср}$
18,5	0,0022261 0,0022255 0,0022234	0,002225
32,7	0,0089603 0,0089573 0,0089699	0,008962
47,0	0,033191 0,033157 0,033153	0,03317

Таблица 4

Давление пара глутаровой кислоты

t, °C	P, мм Hg	$P_{ср}$
18,5	0,016572 0,016567 0,016523	0,016554
32,7	0,044368 0,044379 0,044279	0,04434
47,0	0,11372 0,11391 0,11423	0,11406

Зависимость логарифма давления пара от обратной величины абсолютной температуры приведена на рис. 1.

Таблица 5

Давление пара адипиновой кислоты

t, °C	P, мм Hg	$P_{ср}$
18,5	0,072906 0,071937 0,073506	0,07278
32,7	0,14423 0,14401 0,14466	0,14464
47,0	0,28439 0,28573 0,28507	0,28506

Ход кривых показывает, что давление пара двухосновных насыщенных кислот в исследованном температурном интервале увеличивается с ростом молекулярного веса.

Московский институт стали
Кафедра общей химии
Москва

Поступила
20. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зильберман-Грановская, Журн. физ. хим., 14, 759, 1940.
2. Noyes a. Wobbe. J. Am. Chem. Soc., 48, 1882, 1926.

РАСТВОРИМОСТЬ И КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ВИНИЛБУТИЛОВОМ ЭФИРЕ

М. Г. Воронков

Исследования последних лет в области теории растворимости неэлектролитов показали, что при растворении соединений, обладающих активным атомом водорода, в электрондонорных растворителях образуются комплексы путем связывания водорода растворенного вещества со свободной парой электронов, имеющейся в молекуле растворителя. Коплей и Холлей [1] показали, что отрицательные отклонения от закона Рауля, наблюдавшиеся при растворении ацетилена в электрондонорных растворителях, указывают на образование в растворе комплексов между ацетиленом и растворителем, связанных водородной связью, за счет подвижного водорода ацетилена. Отрицательные отклонения наблюдаются в неассоциированных электрондонорных растворителях, а положительные — в ассоциированных. Кроме того, образование водородной связи между ацетиленовыми углеводородами и электрондонорными растворителями доказано изучением давления паров смесей и измерением теплоты смешения этих компонентов [1], а также спектроскопически [2]. Более того, некоторые подобные комплексы ацетилена были выделены в свободном состоянии [3]. Коплей и Холлей [1], а затем мною [4] показано, что на основании сравнения молярных долей растворов ацетилена в неассоциированных электрондонорных растворителях, насыщенных при одном и том же парциальном давлении и температуре, (N_1), с теоретически вычисленными из закона Рауля молярными долями ацетилена (N_0) можно судить о способности электрондонорного атома растворителя к образованию водородной связи. В первом приближении можно положить, что способность растворителя образовывать водородную связь количественно обусловливается отношением $\frac{N_1}{N_0}$. По величине этого отношения можно судить о влиянии структуры соединения на это его свойство и расположить все растворители в ряд по степени его убывания. Растворители, обладающие максимальной способностью к образованию водородной связи, являются наилучшими для ацетилена.

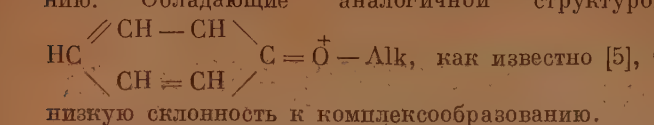
На первый взгляд казалось бы, что винилалкиловые эфиры, получаемые из ацетилена и спиртов [1], должны хорошо растворять ацетилен.

С точки зрения теории резонанса винилалкиловые эфиры $CH_2 = CHO\,Alk$ должны обладать пониженной способностью к образованию водородной связи. Это объясняется наличием в молекуле винилалкилового эфира резонанса между неподеленной парой π-электронов эфирного кислорода и электронами сопряженной с этим атомом π-связи, т. е. имеет место наложение резонансной карбоксониевой структуры $\overline{C}H_2 - CH = \overset{+}{O} - Alk$ с положительным трехвалентным кислородом. * Суще-

* Также с точки зрения электронной теории винилалкиловые эфиры представляют собой конъюнгированную гетеросистему

$$CH_2 = CH - O - Alk.$$

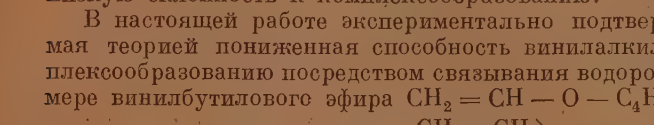
ствование такой структуры в молекуле винилалкиловых эфиров сопряжено с перемещением нуклеофильной активности от эфирного кислорода к β-углеродному атому, что и вызывает своеобразие их химических свойств, в том числе и пониженную склонность к комплексообразованию. Обладающие аналогичной структурой эфиры фенолов



$$HC\begin{matrix}/\!/ CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix} C=\overset{+}{O}-Alk,$$

как известно [5], также имеют весьма низкую склонность к комплексообразованию.

В настоящей работе экспериментально подтверждена предсказываемая теорией пониженная способность винилалкиловых эфиров к комплексообразованию посредством связывания водородной связью. На примере винилбутилового эфира $CH_2=CH-O-C_4H_9$ показано, что образование комплексов строения



$$\begin{matrix} CH_2=CH \diagdown \\ C_4H_9 \diagup \end{matrix} O\ldots H-C\equiv CH$$

мало вероятно.

Методика исследования

Растворимость и скорость растворения ацетилена в винилбутиловом эфире определялись в приборе, предложенном Стрижевским [7]. Прибор основан на динамическом насыщении растворителя ацетиленом, который впускается через шоттовский фильтр и барботирует в виде мельчайших пузырьков. Парциальное давление ацетилена над раствором можно изменять по желанию.

Во всех опытах винилбутиловый эфир промывался водой, сушился над хлористым кальцием, перегонялся, сушился над натрием и затем дважды перегонялся. Очищенный таким образом эфир (т. кип. 92,9—93,1° при 744 мм; n_D^{20} 1,4028) обезгаживался кипячением в вакууме с мощным обратным холодильником.

Ацетилен (из баллона) очищался пропусканием через насыщенный раствор KOH, сернокислый раствор $CuSO_4$ и раствор H_2CrO_4, сушился над $CaCl_2$ и затем над P_2O_5.

В находящийся в термостате прибор, воздух из которого предварительно вытеснен ацетиленом, вводится 200 мл винилбутилового эфира. Когда эфир примет температуру опыта (температура термостата поддерживается по термометру, погруженному в эфир), через прибор пропускается со скоростью 15 л/мин ток ацетилена, который предварительно проходит через находящуюся в термостате стеклянную спираль. В установленное время из прибора быстро отбирается проба в 2 мл раствора, в которой определяется содержание ацетилена.

Количественное определение растворенного ацетилена

Для анализа растворов ацетилена мною разработана методика, основывающаяся на определении ацетилена в виде $Cu_2C_2\cdot H_2O$ [8]. Однако, в отличие от всех существующих методов определения меди в ее ацетилениде [8, 9], наиболее удобным и точным оказалось растворение осадка ацетиленида меди в разбавленной HNO_3. В азотнокислом растворе определялась медь по методу Кюнеля-Хагена [10].

Определение производится следующим образом. В колбочку Эрленмейера с притертой пробкой наливают 20 мл 5%-ного раствора $CuSO_4\cdot 5H_2O$, 10 мл водного аммиака ($d=0{,}96$) и 10 мл 20%-ного водного $NH_2OH\cdot HCl$, причем синяя окраска раствора исчезает. Затем быстро вводят пробу раствора ацетилена, соответствующую не более 60 мл растворенного C_2H_2, закрывают пробкой и сильно встряхивают в течение 2—3 минут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом, затем несколько раз 2%-ным аммиаком и один раз водой. Мокрый осадок разлагают 10 мл горячей разбавленной HNO_3 ($d=1{,}15$). Раствор кипятят до прекращения выделения бурых паров, прибавляют 10 мл раствора, состоящего из 100 г мочевины, 1,5 г $Pb|NO_3|_2$ и 2 мл концентрированной HNO_3 на 1 л воды, и сильно встряхивают до полного охлаждения до комнатной температуры. Затем прибавляют 10 мл 10%-ного раствора KCNS и 10 мл 1%-ного раствора KJ, взбалтывают и титруют 0,1 N $Na_2S_2O_3$. Перед самым концом титрования прибавляют 5 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют до тех пор, пока раствор в течение 5 минут не окрашивается в синий цвет. Точка перехода является исключительно резкой.

Коэффициент абсорбции Бунзена α определяется по формуле $\alpha=\frac{22{,}236}{2v}N_{Na_2S_2O_3}$, где v — объем пробы.

Титр применяемого $Na_2S_2O_3$ устанавливается по чистой меди. Точность метода 0,2—0,3%.

Скорость растворения ацетилена в винилбутиловом эфире

Скорость растворения C_2H_2 в $CH_2=CH-O-C_4H_9$ измерялась при 20° и внешнем парциальном давлении C_2H_2 760 мм. Каждые 15 минут брались две пробы раствора ацетилена (2 мл) и анализировались.

Результаты представлены в табл. 1 и рис. 1

Таблица 1

Скорость растворения ацетилена в винилбутиловом эфире при 20°

Время в мин, t	Коэф. абсорбции Бунзена α	Молярная доля N_1	$\frac{dN}{dt}\cdot 10^4$	$K_{20°}$
0	0	0	∞	—
15	4,01	0,0224	14,54	0,0492
30	4,58	0,0254	2,00	0,0516
45	5,14	0,0283	1,88	0,0480
60	5,45	0,0301	1,20	0,0466
75	5,66	0,0313	0,80	0,0488
90	5,77	0,0318	0,40	0,0486
105	5,81	0,0321	0,13	—
120	5,81	0,0321	0,00	—

Таким образом, полное насыщение эфира ацетиленом при 20° происходит за 2 часа.

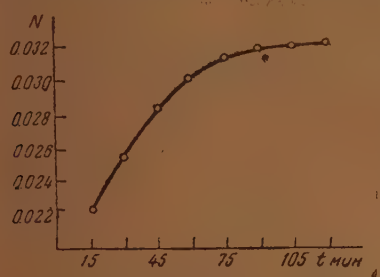


Рис. 1. Скорость растворения ацетилена в винилбутиловом эфире при 20° С

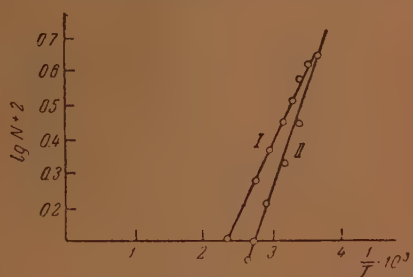


Рис. 2. Растворимость ацетилена в винилбутиловом эфире при 80° (I) по сравнению с вычисленной из закона Рауля (II)

Полученные данные показывают, что скорость растворения ацетилена в винилбутиловом эфире подчиняется обычному уравнению для скорости растворения газов, согласно диффузионной теории:

$$\frac{dN}{dt}=K(N_\infty-N_e),$$

$\frac{dN}{dt}$ — скорость растворения в г/мол в минуту,

N_∞ — равновесная концентрация C_2H_2,

N_e — концентрация C_2H_2 ко времени t.

Константа скорости K является динамическим коэффициентом выделения C_2H_2 из раствора.

Решая уравнение, находим:

$$K=\frac{1}{t}\,2{,}303\,\lg\frac{N_\infty}{N_\infty-N_e}.$$

Среднее значение константы скорости при 20° на основании экспериментальных данных равно 0,0485.

Зависимость растворимости C_2H_2 от температуры

Измерения проводились при 0—80° и давлении 760 мм. Ацетилен пропускался через 200 мл эфира со скоростью 15 л/мин. в течение 4 часов, после чего брались 4 пробы по 2 мл каждая и анализировались. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Растворимость ацетилена в винилбутиловом эфире в зависимости от температуры

t°	Коэффициент абсорбции Бунзена α	Молярн. доля C_2H_2		$\frac{N_1}{N_0}$
		найд. N_1	вычисл. N_0	
0	6,97	0,0393	0,0380	1,03
10	6,49	0,0357	0,0295	1,21
20	5,81	0,0325	0,0232	1,40
30	4,94	0,0281	0,0185	1,52
40	4,18	0,0242	0,0153	1,58
60	3,42	0,0204	0,0105	1,94
80	2,51	0,0154	0,008	1,92

Таким образом, растворимость ацетилена в винилбутиловом эфире невелика и довольно медленно падает с возрастанием температуры (рис. 2, I). Подчинение раствора закону Рауля при 0° и лишь незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля $\left(\frac{N_1}{N_0} > 1\right)$ при температурах несколько выше 0° указывают, повидимому, на отсутствие взаимодействия эфира с ацетиленом в этих условиях, т. е. на малую вероятность образования в растворе комплексов

$$\begin{matrix} CH_2 = CH \\ C_4H_9 \end{matrix} \Big\rangle O \ldots H - C \equiv CH .$$

Это говорит о малой склонности эфирного кислорода в винилалкиловых эфирах к образованию водородной связи, так как комплексообразование если и протекает, то лишь в самой незначительной степени.

Интересно, что с увеличением температуры возрастают и отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 2, II). В этом случае система не подчиняется известному правилу [11], согласно которому следствием повышения температуры является более точное подчинение раствора закону Рауля.

Молярная теплота растворения Q, определяемая уравнением

$$\frac{dN}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \ \Delta H = -Q ,$$

вычислена обычным путем из наклона кривой растворимости (рис. 2, I) при 0—80° и равняется $+2{,}20$ ккал/моль. Небольшая экзотермичность процесса растворения ацетилена в винилбутиловом эфире также несколько подтверждает отсутствие комплексообразования в растворе.

Большая часть настоящей работы, тема которой была предложена автору М. Ф. Шостаковским, выполнена в химическом институте Уральского филиала Академии Наук СССР.

Выводы

Полученные экспериментальные значения растворимости ацетилена в винилбутиловом эфире при 0—80° подтверждают предполагаемую теорией резонанса пониженную способность винилбутилового эфира к образованию водородной связи, обусловливаемую резонансом карбоксониевой структуры $\overline{C}H_2 - CH = \overset{+}{O} - C_4H_9$.

Скорость растворения ацетилена при 20° подчиняется обычному для случая растворимости газов уравнению $\frac{dN}{dt} = K(N_\infty - N_e)$.

С возрастанием температуры растворимость ацетилена в винилбутиловом эфире сравнительно медленно падает, а отрицательные отклонения от закона Рауля возрастают. Из данных растворимости вычислена молярная теплота растворения (2,20 ккал/моль).

Ленинградский государственный университет
Химический факультет
Ленинград

Поступила
10. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. M. I. Copley, C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1599, 1939.
2. S. C. Stanford, W. Gordy, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1094, 1941.
3. Baume, German. Compt. Rend., **153**, 571, 1911; J. chem. Phys., **12**, 243, 1914; McIntosh, J. prakt. Chem., **11**, 306, 1907.
4. М. Г. Воронков, Работа готова к печати.
5. В. В. Челинцев, Органические катализаторы, 1939.
6. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Журн. физ. хим. **131**, 1943.
7. И. И. Стрижевский, Изв. техн. наук, **3**, 51, 1939; Зав. лаб., **19**, 1147, 1940.
8. М. Г. Воронков, Журнал. анал. хим., **1**, 285, 1946.
9. И. И. Стрижевский, Журн. прикл. хим. **10**, 562, 1937.
10. S. Kühnel-Hagen, Z. anal. Chem., **117**, 26, 1939.
11. Л. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.

К ВОПРОСУ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ

Б. Шулятиков

Разработка рационального метода выделения продукта распада атомного ядра химического элемента невозможна без детального изучения закономерностей, наблюдающихся при распределении электролита между твердой и жидкой фазами.

Присутствие ценного компонента в количествах, не допускающих непосредственное выделение его в самостоятельную фазу, вынуждает химика при построении технологической схемы исходить из использования явления соосаждения из водных растворов интересующего элемента с кристаллическим осадком. В связи с этим понятен тот интерес, который проявляют исследователи при отыскании новых более быстрых методов отделения ценного составляющего от его химического аналога к формулам, позволяющим заранее вычислить константу распределения в сложной системе, пользуясь соответствующими физико-химическими величинами для чистых компонентов.

Между тем при производстве такого рода расчетов [1, 2] мы сталкиваемся с рядом неясных моментов. В преобладающем большинстве случаев точный расчет по формуле Ратнера [1] невозможен из-за отсутствия данных о работе перевода микрокомпонента из чистых кристаллов в твердый раствор. Пренебрежение членами, обусловленными неидеальным поведением растворов, приводит к результатам, противоречащим эксперименту — даже для плохо растворимых солей. В последнем случае, по Ратнеру, константа равна отношению произведения растворимостей, в то время как на существование более простой зависимости — на непосредственную связь между константой и растворимостью указывали все химики, работавшие над фракционной кристаллизацией.

Уравнение Имре [2] для ряда систем также дает плохое совпадение с результатами экспериментальных работ. Кроме того, эта формула, выведенная на основе адсорбционно-кинетического взгляда на процесс распределения микрокомпонента между смешанными кристаллами и раствором, дает совпадение с экспериментом при подстановке в нее вместо данных по адсорбции теплот растворения, в то время как теплота растворения соответствует работе перевода соли в раствор из всего объема кристалла. Это послужило поводом для неоднократно выраженного в литературе [1, 3] сомнения в правильности теоретических предпосылок Имре.

В этой статье мы поставили перед собой задачу: уточнить формулу Имре и математически доказать, что константа распределения пропорциональна отношению растворимостей, т. е. тем самым подтвердить наблюдения Панета [4] в отношении величины константы для плохо растворимых солей радиоэлементов (ThB и ThX).

Водный раствор введем в равновесие со смешанными кристаллами солей $A'_{n^{1+}} B_{n^{1-}}$ и $A_{n^+} B_{n^-}$, причем последний компонент присутствует в системе в очень ничтожных количествах.

Термодинамический потенциал системы

$$\Phi = \mu_L^+ N_L^+ + \mu_L^- N_L^- + \mu_L^{1+} N_L^{1+} + \mu_L^{1-} N_L^{1-} + \\ + \mu_S^+ N_S^+ + \mu_S^- N_S^- + \mu_S^{1+} N_S^{1+} + \mu_S^{1-} N_S^{1-}, \qquad (1)$$

где μ — химический потенциал, N — число частиц данного сорта, L — жидкая фаза, S — твердая фаза.

Напишем условия равновесия. Согласно закону сохранения вещества

$$\delta N_L^{1+} = -\delta N_S^{1+}.$$

Постоянство фазового потенциала выразится соотношением

$$\frac{\delta N_L^{1+}}{n^{1+}} = \frac{\delta N_L^{1-}}{n^{1-}}.$$

Постоянство суммы зарядов данного сорта в каждой фазе — соотношением

$$\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\delta N_L^{1+} + \frac{n^-}{n^+}\delta N_L^+ = 0.$$

После соответствующей подстановки получим для вариации термодинамического потенциала системы:

$$\delta\Phi = \mu_L^+\left(-\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{n^+}{n^-}\delta N_L^{1+}\right) + \mu_L^-\left(-\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\delta N_L^{1+}\right) +$$
$$+\mu_L^{1+}\delta N_L^{1+} + \mu_L^{1-}\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\delta N_L^{1+} + \mu_S^+\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{n^+}{n^-}\delta N_L^{1+} +$$
$$+\mu_S^-\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\delta N_L^{1+} + \mu_S^{1+}\left(-\delta N_L^{1+}\right) + \mu_S^{1-}\left(-\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\delta N_L^{1+}\right) = 0, \qquad (2)$$

или

$$\delta\Phi = -\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{\mu_L}{n^-}\delta N_L^{1+} + \frac{\mu_L'}{n^{1+}}\delta N_L^{1+} +$$
$$+\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{\mu_S}{n^-}\delta N_L^{1+} - \frac{\mu_S'}{n^{1+}}\delta N_L^{1+} = 0, \qquad (3)$$

где μ — химический потенциал соли. Анион общий, т. е.

$$\mu_L^- = \mu_L^{1-}, \quad \mu_S^- = \mu_S^{1-};$$

следовательно,

$$-\frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{n^+}{n^-}\mu_L^+ + \mu_L^{1+} + \frac{n^{1-}}{n^{1+}}\frac{n^+}{n^-}\mu_S^+ - \mu_S^{1+} = 0.$$

Обе части равенства умножим на $-\frac{n^{1+}}{n^{1-}}$. Примем также во внимание электрические потенциалы фаз E_L и E_S:

$$\nu'\mu_{L,E_L}^{1+} - \nu\mu_{L,E_L}^{+} + \nu\mu_{S,E_S}^{+} - \nu'\mu_{S,E_S}^{1+} = 0, \qquad (4)$$

где $\nu' = \frac{n^{1+}}{n^{1-}}$ и $\nu = \frac{n^+}{n^-}$; μ_{L,E_L}^+ — химический потенциал катиона в жидкой фазе при электрическом потенциале E_L.

Выразим, далее, химические потенциалы катионов через активность и химические потенциалы в стандартном состоянии:

$$\mu_{L,E_L}^{1+} = \mu_{LE,L}^{\circ 1+} + RT\ln a_L^{1+}, \qquad (5)$$

$$\mu_{S,E_S}^{1+} = \mu_{S,E_S}^{\circ 1+} + RT\ln a_S^{1+}. \qquad (6)$$

Чистую соль макрокомпонента будем рассматривать, как его стандартное состояние. За стандартное состояние микрокомпонента примем смешанные кристаллы, содержащие бесконечно малое количество микрокомпонента. Подставив (5) и (6) в (4), получим

$$\nu'\left(\dot{\mu}^{1+}_{L,0}-\dot{\mu}^{1+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}+RT\ln\frac{a^{1+}_{L}}{a^{1+}_{S}}\right)-$$
$$-\nu\left(\dot{\mu}^{+}_{L,0}-\dot{\mu}^{+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}+RT\ln\frac{a^{+}_{L}}{a^{+}_{S}}\right)=0.$$

Чистая соль макрокомпонента находится в равновесии с его насыщенным водным раствором:

$$\mu^{1+}_{S_0,\Delta E'_{S-L}}=\dot{\mu}^{1+}_{L_0,0}+RT\ln a^{1+}_{L_0}. \tag{7}$$

Аналогично для микрокомпонента:

$$\mu^{+}_{S_0,\Delta E_{S-L}}=\dot{\mu}^{+}_{L_0,0}+RT\ln a^{+}_{L_0}. \tag{8}$$

Отсюда

$$\nu'\left(\mu^{1+}_{S_0,\Delta E'_{S-L}}-\dot{\mu}^{1+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}+RT\ln\frac{a^{1+}_{L}}{a^{1+}_{S}a^{1+}_{L_0}}\right)-$$
$$-\nu\left(\mu^{+}_{S_0,\Delta E_{S-L}}-\dot{\mu}^{+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}+RT\ln\frac{a^{+}_{L}}{a^{+}_{S}\cdot a^{+}_{L_0}}\right)=0. \tag{9}$$

Константа распределения равна

$$\dot{D}_0=\left|\frac{a^{+}_{S}}{a^{+}_{L}}\right|^{\nu}\cdot\left|\frac{a^{1+}_{L}}{a^{1+}_{S}}\right|^{\nu'}=\frac{\left|a^{1+}_{L_0}\right|^{\nu'}}{\left|a^{+}_{L_0}\right|^{\nu'}}e^{\frac{\nu'\left(\dot{\mu}^{1+}_{S,\Delta E^*_{S-L}}-\mu^{1+}_{S_0,\Delta E^1_{S-L}}\right)}{RT}}\times$$
$$\times e^{\frac{\nu\left(\mu^{+}_{S_0,\Delta E_{S-L}}-\dot{\mu}^{+}_{S,\Delta E^*_{S-L}}\right)}{RT}}, \tag{10}$$

где

$$\nu'\left(\dot{\mu}^{1+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}-\mu^{1+}_{S_0,\Delta E^1_{S}\ \ L}\right)+\nu\left(\mu^{+}_{S_0,\Delta E_{S-L}}-\dot{\mu}^{+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}\right)=$$
$$=\nu'\left(\dot{\mu}^{1+}_{S,0}-\mu^{1+}_{S_0,0}\right)+\nu\left(\mu^{+}_{S_0,0}-\dot{\mu}^{+}_{S,0}\right)+\nu' n_e F\left[(E^*_S-E^*_L)-\right.$$
$$\left.-(E'_S-E'_L)\right]-\nu n_e F\left[(E^*_S-E^*_L)-(E_S-E_L)\right].$$

При бесконечно малом количестве микрокомпонента

$$\dot{\mu}^{1+}_{S,\Delta E^*_{S}\ \ L}\approx\mu^{1+}_{S_0,\Delta E'_{S}\ \ L},\quad E^*_S\approx E'_S,\quad E^*_L\approx E'_L.$$

Следовательно,

$$\dot{D}_0=\frac{(a^{1+}_{L_0})^{\nu'}}{(a^{+}_{L_0})^{\nu}}\cdot e^{\frac{\nu\left(\mu^{+}_{S_0,\Delta E_{S-L}}-\dot{\mu}^{+}_{S,\Delta E'_{S-L}}\right)}{RT}}=$$
$$=\frac{(m^{1+}\gamma^{1+})^{\nu'}_{L_0}}{(m^{+}\gamma^{+})^{\nu}_{L_0}}\cdot e^{\frac{\nu\left(\mu^{+}_{S_0,0}-\dot{\mu}^{+}_{S,0}\right)-\nu n_e F\left[(E'_S-E'_L)-(E_S-E_L)\right]}{RT}}, \tag{11}$$

где D_0 — истинная константа распределения для данной пары изоморфно или изодиморфно кристаллизующихся солей, не зависящая от состава жидкой фазы; m — растворимость; γ — коэффициент активности; n_e — валентность катиона; $(\mu_{S_0}^{+} - \mu_S^{+})$ — работа перевода грамм-катиона микрокомпонента из его чистых кристаллов в твердый раствор; F — число Фарадея.

При $n^{1+} = n^{+} = 1$

$$D_0 = \dot{D}_0^{n^-} = \frac{(m^{1+}\gamma^{1+})_{L_0}}{(m^{+}\gamma^{+})_{L_0}} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_S^{+}}{RT}}, \tag{12}$$

$$\Delta\mu_S^{+} = \frac{\Delta\mu_S}{n^{+}} + n_e F \sum_j \Delta E_{S-L}^{j}.$$

Уравнение (12) устанавливает зависимость D_0 от отношения растворимостей. В реальных системах простая пропорциональность между этими величинами, выражающаяся в жидкой фазе в коэффициентах активности $\frac{\gamma^{1+}}{\gamma^{+}}$, а в твердой фазе в члене $e^{\frac{\Delta\mu_S^{+}}{RT}}$, маскируется неидеальным поведением растворов.

Как показывают обширные экспериментальные исследования, эти факторы могут вызвать значительное изменение в величине D_0. С другой стороны, для всей соли в целом

$$\dot{D}_0 = \frac{(a'_{L_0})^{n^{1-}}}{(a_{L_0})^{\frac{1}{n^-}}} \cdot e^{\frac{\mu_{S_0} - \dot{\mu}_S}{n^- \cdot RT}}. \tag{13}$$

При $n^{1+} = n^{+}$

$$D_0 = D^{n^-} = \frac{a'_{L_0}}{a_{L_0}} \cdot e^{\frac{\mu_{S_0} - \dot{\mu}_S}{RT}}. \tag{14}$$

Уравнение (14) идентично с формулой Ратнера.

Из сопоставления уравнений (11) и (13) вытекает, что

$$\Delta\mu_S^{+} = \frac{\Delta\mu_S}{n^{+}} + 2{,}3\,\frac{n}{n^{+}}\,RT \lg \frac{(m^{1-}\gamma^{1-})_{L_0}}{(m^{-}\gamma^{-})_{L_0}},$$

$$\frac{a^{1}_{L_0}}{a^{-}_{L_0}} \cdot e^{\frac{\mu_{S_0}, \Delta E_{S-L} - \dot{\mu}_{S}, \Delta E'_{S-L}}{RT}} = 1. \tag{15}$$

Итак, все отличие уравнения (12) от формулы Ратнера сводится к двум членам, произведение которых в любой системе равно единице. При точном расчете формула Ратнера и уравнение (12) должны дать одно и то же числовое значение для D_0, но в идеальной системе константа распределения ($n^{1+} = n^{+} = 1$) должна равняться отношению растворимостей.

В настоящее время не представляется возможным произвести точный расчет D_0 по вышеуказанным уравнениям, в том числе и по формуле Ратнера. Фактически совершенно отсутствуют точные данные о теплотах растворения смешанных кристаллов в достаточно широком интервале концентраций, знание которых дало бы возможность определить работу перевода микрокомпонента из его чистых кристаллов в твердый раствор.

Мы не располагаем также достоверными сведениями о $\frac{\gamma^{1+}}{\gamma^{+}}$. Тем не менее в правильности формулы (12) можно убедиться путем анализа материала, сведенного в табл. 1. Сведения о растворимости компонентов, коэффициентах активности солей, и экспериментальном коэффициенте распределения D заимствованы в основном из работ Ратнера [1], Полесицкого [5] и Дернера [6].

В рассматриваемых системах

$$D = D_0 \frac{\gamma^{+}}{\gamma_0^{1+}} = \frac{m_0^{1+}\gamma^{+}}{m_0^{+}\gamma_0^{+}} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_S^{+}}{RT}}, \tag{16}$$

где γ^{1+} и γ^{+} — коэффициенты активности катионов макро- и микрокомпонентов. При большом сходстве катионов со значительным приближением можно принять $\gamma^{+} \approx \gamma_0^{1+}$. Отношение $\frac{\gamma^{1+}}{\gamma_0^{+}}$ рассчитывалось по уравнению

$$\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{+}} = \left(\frac{\gamma_0'}{\gamma_0}\right)^{(1+n^{-})}$$

либо определялось по таблицам Льюиса и Рендала [17], согласно ионной силе раствора.

В колонке 1 табл. 1 указана рассматриваемая система. Микрокомпонент заключен в скобки. В колонке 5 дается отношение произведения растворителей, а в колонке 6 — отношение активности солей.

Таблица 1

Связь между коэффициентом распределения и растворимостью компонентов

Система	Температура, °C	m'_0	$\frac{m'_0}{m_0}$	$\frac{L'_0}{L_0}$	$\frac{a_0^{1+}}{a_0^{+}}$	$\frac{a'}{a}$	D
Pb | Ra | SO_4 — H_2O	20	$1 \cdot 10^{-4}$	23	530	20,1	462	16
Ba | Pb | $(JO_3)_2$ — H_2O	25	$8,33 \cdot 10^{-4}$	15,7	3 920	11,5	2 860	25
	78	$2,67 \cdot 10^{-3}$	13,0	2 180	8,45	1 420	16
	100	$3,78 \cdot 10^{-3}$	7,65	446	4,9	286	9
Ba | Ra | SO_4 — H_2O	20	$9,1 \cdot 10^{-6}$	2,06*	4,25	2,06	4,25	1,7
Ba | Ra | Br_2 — H_2O	20	3,5	1,91	7	16,2	60	11
Ba | Ra | Cl_2 — H_2O	20	1,71	2,07	8,9	3,8	16,5	4,5
Ba | Ra | $(NO_3)_2$ — H_2O	20	0,33	0,83	0,57	1,6	1,14	1,6
Ba | Pb | $(NO_3)_2$ — H_2O	20	0,33	0,20	0,008	0,495	0,12	0,16

Как видно из табл. 1, уравнение (16) правильно передает характер влияния растворимости компонентов, коэффициентов активности катионов, $\Delta\mu_S^{+}$ на коэффициент распределения.

У хорошо растворимых солей при сравнительно небольшой разнице в растворимостях из трех упомянутых фактов превалирует $\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{+}}$. У плохо

* Растворимость сульфата радия по данным Никитина [8].

растворимых солей, при незначительной разнице в растворимостях, решающим оказывается влияние растворимости.

В случае плохой растворимости и большого различия в растворимости компонентов, наряду с $\frac{m_0^{1+}}{m_0^{+}}$, сильное влияние на D оказывает член $e^{\frac{\Delta\mu_S^{+}}{RT}}$. Чем меньше растворимость компонентов и чем больше сходства в ионах, тем ближе величина отношения $\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{+}}$ к единице. В свою очередь, работа перевода катиона микрокомпонента в смешанный кристалл уменьшается по мере увеличения сходства между компонентами. У близких по своим свойствам трудно растворимых солей выражение $\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{+}} e^{\frac{\Delta\mu_S^{+}}{RT}}$ мало отличается от единицы, поэтому

$$D \approx \frac{m_{L_0}^{1+}}{m_{L_0}^{+}}. \tag{17}$$

Уравнение (17) совпадает с формулой Панета. Между D и активностями солей существует довольно сложная зависимость.

Член $e^{\frac{\Delta\mu_S}{RT}}$ приобретает исключительно большое значение, вследствие чего влияние на D двух других факторов сильно маскируется. Косвенным критерием правильности уравнения (12) служит слабая изменяемость $\Delta\mu_S^{+}$ с температурой. В табл. 2 приведены результаты соответствующих расчетов по данным Полесицкого [5].

Таблица 2

Зависимость работы перевода Pb из кристаллов $Pb(JO_3)_2$ в твердый раствор $Ba|Pb|(JO_3)_2$ от температуры

$t°$	D	m_0'	m_0	γ_0'	γ_0	$\Delta\mu_S^{+}$
25	25	0,000833	0,000053	0,85	0,94	463
78	16	0,00267	0,000205	0,78	0,90	470
100	9	0,00378	0,000495	0,75	0,87	455
					ср.	463

Расчет произведен по уравнению (16). Колебания в величине $\Delta\mu_S^{+}$ не выходят за пределы погрешности опыта.

Теперь проследим зависимость константы распределения от теплот растворения. Теплота растворения чистой соли компонента ε_0.

Теплота перехода грамм-катиона макрокомпонента из его чистых кристаллов в раствор равна

$$\varepsilon_0^{1+} = \mu_{S_0, \Delta E_{S-L}}^{1+} - \mu_{L_0, 0}^{1+} = RT \ln a_{L_0}^{1+}. \tag{18}$$

Аналогично для микрокомпонента

$$\varepsilon_0^{+} = \mu_{S_0, \Delta E_{S-L}}^{+} - \mu_{L_0, 0}^{+} = RT \ln a_{L_0}^{+}. \tag{19}$$

Подставив (18) и (19) в (11), получим

$$\dot{D}_0 = e^{\frac{\nu'\varepsilon_0^{\prime} + \nu\varepsilon_0^{+}}{RT}} \cdot e^{\frac{\left(\mu^{+}_{S_0, \Delta E_{S-L}} - \dot{\mu}^{+}_{S, \Delta E'_{S-L}}\right)}{RT}}. \qquad (20)$$

Для всей соли

$$\dot{D}_0 = e^{\frac{\frac{\varepsilon_0^{\prime}}{n^{1+}} - \frac{\varepsilon_0}{n^{-}}}{RT}} \cdot e^{\frac{\mu_{S_0} - \dot{\mu}_S}{n^{-} \cdot RT}}. \qquad (21)$$

Выразим ε_0^+ через ε_0:

$$\varepsilon_0 = RT \ln \left(m_0^+ \gamma_0^+\right)^{n^+} \cdot \left(m_0^- \gamma_0^-\right)^{n^-}, \quad m^- = \frac{n}{n^+} m^+,$$

$$\varepsilon_0 = (n^+ + n^-)\, \varepsilon_0^+ + RT \ln \left(\frac{n^-}{n^+} \frac{\gamma_0^-}{\gamma_0^+}\right)^{n^-},$$

$$\dot{D}_0 = \left(\frac{n^{1+}}{n^{1-}} \frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{1-}}\right)^{\frac{n^{1+}}{n^{1+}+n^{1-}}} \cdot \left(\frac{n}{n^+} \frac{\gamma_0}{\gamma_0^+}\right)^{\frac{n^+}{n^+ + n^-}} \times$$

$$\times e^{\left(\frac{\nu'\varepsilon_0^{\prime}}{(n^{1+}+n^{1-})\, RT} - \frac{\nu\varepsilon_0}{(n^+ + n^-)\, RT}\right)} \cdot e^{\frac{\nu \Delta\mu_S^+}{RT}}. \qquad (22)$$

Экспериментальный коэффициент распределения при $n^{1+} = n^+$ будет

$$D = \dot{D}^{n^-} = \left|\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{1-}} \frac{\gamma_0}{\gamma_0^+}\right|^{\frac{n^+ \cdot n^-}{n^+ + n^-}} \cdot \left(\frac{\gamma^+}{\gamma^{1+}}\right) e^{\frac{n^+\left(\varepsilon_0^{\prime} - \varepsilon_0\right)}{(n^+ + n^-)\, RT}} \cdot e^{\frac{n^+ \Delta\mu_S^+}{RT}}. \qquad (23)$$

При

$$\frac{\gamma_0^{1+}}{\gamma_0^{1-}} \frac{\gamma_0}{\gamma_0^+} \approx 1, \quad \frac{\gamma^+}{\gamma^{1+}} \approx 1, \quad e^{\frac{\Delta\mu_S^+}{RT}} \approx 1$$

формула (23) примет вид

$$D \approx e^{\frac{n^+\left(\varepsilon_0^{\prime} - \varepsilon_0\right)}{(n^+ + n^-)\, RT}}. \qquad (24)$$

Из изложенного вытекает, что наилучшим объектом для проверки правильности упрощенной формулы следует считать плохо растворимые соли с незначительной величиной отношения $\frac{m_0^{1+}}{m_0^+}$.

Расчеты Имре подтверждают это положение. Дернер и Эмблер, соосаждая $RaSO_4$ с $BaSO_4$, нашли $D = 1{,}7$.

Расчет дает $D = 1{,}93$. Для пары Ba|Pb| $(NO_3)_2$ опытные константы равны $D_{0°} = 0{,}33$ и $D_{20°} = 0{,}16$; по расчету $D_{0°} = 0{,}336$ и $D_{0°} = 0{,}345$. Совпадение удовлетворительное, принимая во внимание сделанные допущения.

Выводы

1. Математически доказано, что при распределении микрокомпонента между смешанными кристаллами и раствором истинная константа распределения пропорциональна отношению растворимостей распределяющихся электролитов.

2. В частном случае подтверждается формула Панета.

3. Для аниона справедливо равенство

$$\frac{a^{1}_{L_0^-}}{a_{L_0^-}} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_S}{RT}} = 1.$$

Поэтому формула Ратнера и формула (12) дают одно и то же значение для D_0.

4. Формула Имре является частным случаем более общей формулы.

5. Показана зависимость констант распределения от теплот растворения электролитов, коэффициентов активности ионов и работы перехода соли микрокомпонента из чистых кристаллов в твердый раствор.

Поступила
16. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ratner, J. Chem. Phys. **1**, 789, 1933.
2. L. Imre, Z. phys. Chem. (A) **164**, 364, 1933.
3. Меркулова, Труды Гос. радиев. ин-та, **3**, 1937.
4. F. Paneth, Ber. **57**, 1215, 1924.
5. A. Polessitsky, Acta physicochimica URSS **8**, 864, 1938.
6. Doernera. Hoskins, J. Am. Chem. Soc. **47**, 662, 1925.
7. Lewis a. Randall, Thermodynamics, 1923.
8. B. Nikitinu. Erbacher, Z. phys. Chem. **158**, 216, 1932.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ТИПА ZnO

В. И. Веселовский

Действие ZnO как гетерогенного фотосенсибилизатора в ряде окислительно-восстановительных фотохимических процессов общеизвестно.

Рядом авторов [1,2] было установлено соответствие между областью поглощения ZnO (красная граница у $\lambda = 385$ mμ) и его фотосенсибилизирующей активностью.

Характерной особенностью действия гетерогенных сенсибилизаторов типа ZnO является их высокая эффективность, заставляющая предположить, что действующей в процессе является световая энергия, поглощенная не только на поверхности сенсибилизатора у слоя адсорбированного, фотохимически реагирующего вещества, но и поглощенная в объеме фотосенсибилизатора.

Однако на базе имеющегося опытного материала, в основном качественного характера, трудно построить удовлетворительный механизм гетерогенной фотосенсибилизации. Особенно трудно найти экспериментальное решение для исследования механизма гетерогенной фотосенсибилизации суспензии ZnO в растворах, где необходимо учитывать влияние создающегося электрического поля двойного слоя, на границе сенсибилизатор/раствор. Винтер [1] и Баур с сотрудниками [3,4] наблюдали фотогальваническую активность суспензий окиси цинка в связи с его фотосенсибилизирующим действием, однако специфика гетерогенности процесса не учитывалась в этих исследованиях.

Представляло поэтому интерес применить разработанный нами светоэлектрохимический метод [5] для изучения явлений, происходящих на границе Zn.·ZnO раствор при воздействии света.

На цинковом электроде, погруженном в раствор 0,1 *N* NaOH, анодной поляризацией (начальная сила тока $I_{темн} \cong 1 \cdot 10^{-4}$ A/см) создавалась окисная пленка порядка нескольких сот слоев ZnO*.

Такой электрод показал исключительно высокую фотогальваническую активность. Доведенный до потенциала $V_{темн} = +1{,}500$ V против потенциала Ag. Ag_2O в том же растворе, Zn·ZnO электрод, освещенный сплошным светом ртутной дуги, снижал свой потенциал до значения $V_{свет} = -0{,}600$ V (при условии, что $I_{темн} = I_{свет}$).

Таким образом, эффективное изменение потенциала электрода $\Delta V_{эфф} = V_{свет} - V_{темн}$ доходило до 2 V. Последняя величина характеризует интервал фотогальванической активности системы.

Количественное изучение фотогальванического эффекта велось измерением величины прироста фотогальванического тока $\Delta I_{свет} = I_{свет} - I_{темн}$ при условии, что $V_{свет} = V_{темн}$, и по скорости изменения потенциала $\frac{\Delta V_c}{\Delta t}$, которая при достаточно малых значениях $\Delta V_c = V_c - V_т$ пропорциональна величине фотогальванического тока, причем коэффициентом пропорциональности является действующая в данном процессе емкость электрода (5).

Зависимость величины фотогальванического тока от интенсивности излучения, определенная по измерению ΔI_c, оказалась строго линейной во всем интервале применяемых интенсивностей.

На рис. 1*a* и 1*b* приведены осциллограммы нарастания и спада фотогальванического эффекта $\Delta V_c = f(t)$ на Zn·ZnO электроде, при двух различных интенсивностях излучения J_a и J_b, соответственно.

---

* Возможность наличия других кислородных соединений на таком пассивном цинковом электроде не затрагивает основных выводов данного сообщения и в настоящее время исследуется.

Отношение интенсивностей задается отношением фотогальванического тока:

$$\frac{\Delta I_a}{\Delta I_b} = \frac{J_a}{J_b} = 2\ 6$$

Источник — сплошной спектр ртутной дуги, отфильтрованный через воду. Экспозиция — 1 сек.

Начальный потенциал электрода $V_т = +1{,}500$ V против $Ag \cdot Ag_2O$ электрода; $I_т = 1{,}32 \cdot 10^{-5}$ A.

Поверхность электрода $S = 1{,}75$ см².

Значение ΔI_c для обоих опытов, приведенных в осциллограмме, определялось независимо и оказалось равным для опыта *a* (рис. 1) $34{,}8 \cdot 10^{-5}$A; для опыта *b* (рис. 1) $= 13{,}4 \cdot 10^{-5}$A.

Скорость изменения потенциала в начальной, линейной части осциллографических кривых (тангенс угла наклона) равна для опыта *a* 6,15 V/сек, для опыта *b* — 2,2 V/сек. Откуда действующая емкость электрода в изучаемом фотогальваническом процессе

$$C = \frac{\Delta I_{свет}}{dV/dt \cdot S} = 33 \mu F/см^2$$

в опыте *a* (рис. 1) и 35μ F /см² — в опыте *b* (рис. 1).

Значения емкости, вычисленные по величине спада фотогальванического эффекта и темновому току, дают также близкую величину.

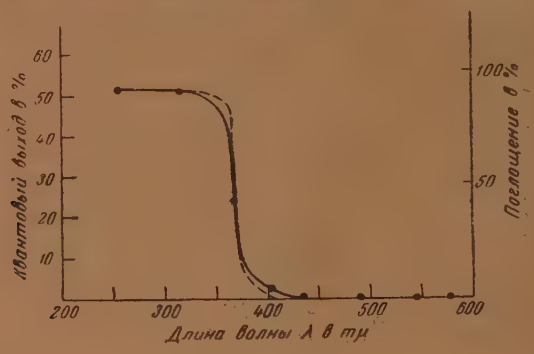


Рис. 2

Полученная величина емкости процесса однозначно свидетельствует об электрохимическом характере изменения потенциала электрода при воздействии света.

На рис. 2 (сплошная линия) приведена спектральная чувствительность и квантовый выход фотогальванического процесса на анодно поляризованном Zn - электроде, по измерениям $\Delta I_{свет}$, рассчитанные на падающий монохроматический свет.

Потенциал электрода $V_т = V_c = +1{,}500$ V. Интенсивность излучения для $\lambda = 313$ mμ $J = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ кал./сек.

По оси абсцисс нанесены длины волн применяемого излучения, по оси ординат (слева) — квантовый выход в %.

Пунктиром на рис. 2 нанесена для сравнения кривая поглощения ZnO по данным Гудива [2], к ней относится ордината справа, дающая степень поглощения в %.

Приведенный материал позволяет сделать следующие выводы:

1. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта на анодно поляризованном Zn - электроде количественно совпадает с спектром поглощения ZnO; следовательно, п о г л о щ а ю щ и м свет веществом в рассматриваемом светоэлектрохимическом процессе является ZnO.

2. Действующая емкость в светоэлектрохимическом процессе на анодно поляризованном Zn - электроде равна ~ 30μ F/см², что свидетельствует о прохождении фотохимической реакции в м о н о с л о е, определяющем потенциал электрода в этой области.

Количество реакционноспособного вещества, вычисляемое по величине этой емкости и интервалу потенциалов фотогальванической чувствительности Zn. ZnO-электрода, одновременно находящееся на электроде, будет порядка 50—60 μ кулон в электрических единицах, или ~ $1 \cdot 10^{-14}$ одновалентных реагирующих комплексов.

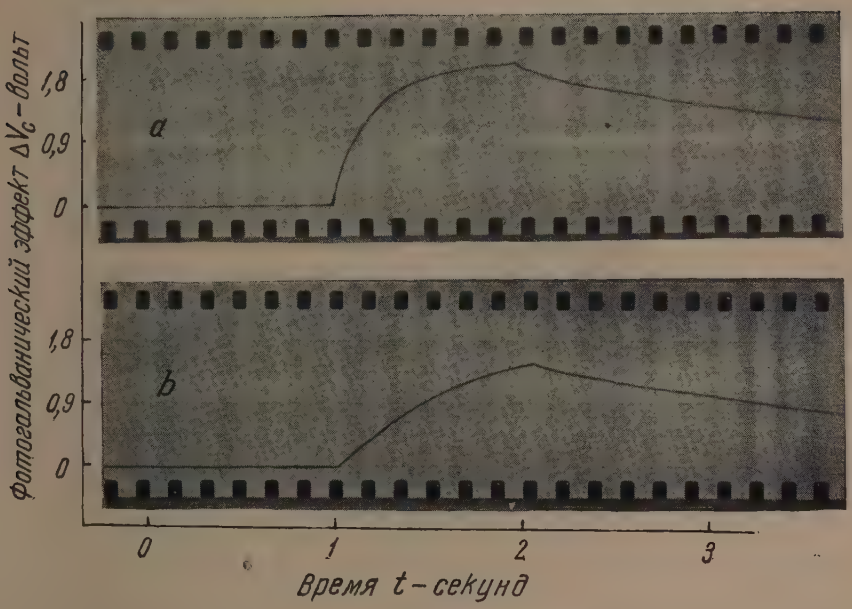

Фотогальванический эффект ΔV_c – вольт
1,8
0,9
0
a
1,8
0,9
0
b
0
1
2
3
Время t – секунд

Рис. 1

3. Величина квантового выхода исследуемого светоэлектрохимического процесса, доходящая (в приведенных опытах) до 50% в расчете на падающий свет, заставляет полагать, что эффективным в процессе является свет, поглощенный всей окисью цинка, а не только его поверхностным слоем, прилегающим к адсорбированному реагирующему комплексу.

Не задаваясь пока объяснением природы реагирующего монослоя кислородного соединения цинка, определяющего потенциал Zn - электрода, в области его фотогальванической активности (это будет, вероятно, соединение перекисного характера или ионы OH^-, адсорбированные на ZnO),— можно на основе приведенного материала остановиться на следующей схеме процесса.

Пара зарядов, образовавшаяся в результате поглощения окисью цинка кванта света, передается по механизму фотопроводимости к границе раздела ZnO/металл и ZnO/раствор. В условиях распределения потенциала в изложенных опытах к металлу (Zn) передаются электроны, а положительные заряды (не ионы) к раствору, где и происходит электрохимический акт разряда адсорбированного монослоя реагирующих комплексов. Емкостью последнего гетерогенного процесса и определяется изменение потенциала электрода по мере прохождения фотогальванического тока.

Светоэлектрохимический метод позволяет, таким образом, реализовать простейшую систему гетерогенного фотосенсибилизатора для количественного исследования закономерностей поглощения света, механизма передачи энергии к реагирующей системе и самой реакции, возникающей на границе фотосенсибилизатор/раствор.

Вышеприведенные наблюдения дают основание предположить, что светоэлектрохимическая схема процесса (напоминающая схему фотосенсибилизации в теории Баура [6], но учитывающая гетерогенность процесса) может иметь место и при гетерогенной фотосенсибилизации на суспензии ZnO в растворе. И в этом случае поглощающей компонентой является объем кристаллика ZnO, а химически реагирующим — адсорбированный на поверхности сенсибилизатора монослой вещества.

Несмотря на отсутствие специально приложенного внешнего электрического поля — поле двойного слоя, создаваемое на поверхности сенсибилизатора адсорбированным слоем окислителей или восстановителей, сможет обеспечить переход возбужденного светом электрона в реагирующий комплекс или заполнение электроном реагирующего комплекса, образовавшегося в результате действия света и электрической поляризации свободного уровня сенсибилизатора.

Рассмотренная светоэлектрохимическая система представляет интерес для реализации и изучения избранных сенсибилизируемых реакций, а также как чувствительный приемник ультрафиолетового излучения.

Анодно поляризованный Zn - электрод, вследствие своей высокой эффективности и удачной спектральной характеристики, представляет, в некоторых случаях, ряд преимуществ перед термостолбиком и фотоэлементом для абсолютных измерений излучения в ультрафиолете.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
21. V. 1947

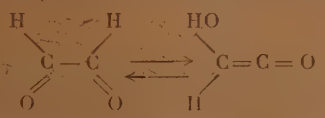
ЛИТЕРАТУРА

1. Chr. Winther, Z. wiss. Phot., **21**, 141, 1922.
2. C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc., **33**, 340, 1937.
3. E. Baur u. C. Neuweiler, Helv., **10**, 901, 1927.
4. E. Bürgin, Z. wiss. Phot., **30**, 334, 1931.
5. V. Veselovsky, Acta Phys. Chim., **21**, 803, 1946.
6. E. Baur. Helv., **1**, 186, 1918; Z. Elektrochem., **27**, 72, 1921.

О СТРОЕНИИ ГЛИОКСАЛЯ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Г. П. Миклухин

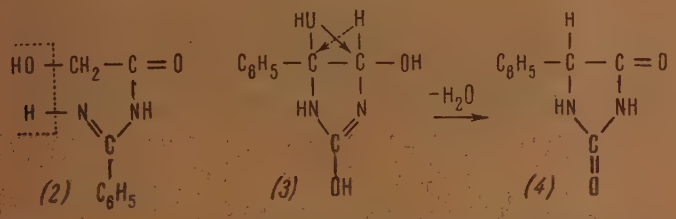
1. На основании данных ряда исследований [1,2,3], посвященных синтезу и выяснению строения продуктов реакции фенилглиоксаля с мочевиной, амидинами и др., А. Ронзио с сотрудниками предположили [3], что глиоксаль как в индивидуальном состоянии, так и в водном щелочном растворе является «равновесной смесью собственно глиоксаля и его таутомерной формы — оксикетена»:



(1)

Образование гидратированной формы альдегида не меняет картины.)

При таком предположении реакция между глиоксалем и бензамидином заключается [3] в присоединении водородного атома и остатка бензамидина по двойной связи постулируемого оксикетена и последующем отщеплении элементов воды от образовавшегося промежуточного продукта (2). При этом отпадают затруднения, встречавшиеся ранее [3] при объяснении механизма этих реакций, в частности — причин перемещения гидроксила и водородного атома в промежуточном соединении (3) перед образованием конечного продукта — 4-фенилгидантоина (авторы рассматривают реакцию гидратированного фенилглиоксаля с мочевиной).



Эрленмейер и сотрудники [5] нашли, что глиоксаль не обменивает своих водородных атомов на атомы дейтерия тяжелой воды в нейтральном растворе. Исследование Фреденхагена и Бонгеффера [6] механизма реакции Канниццаро с глиоксалем показывает, что такой обмен изотопами водорода не происходит и в основном растворе, т. е. при условиях, в которых идет, например, реакция фенилглиоксаля с мочевиной [1] и для которых предположено наличие таутомерного равновесия (1).

С другой стороны, хорошо известен факт быстрого обмена водородных атомов гидроксильных групп на атомы дейтерия тяжелой воды [4,14]. Так как равновесие (1) включает обратимое образование OH-связи вместо CH, то глиоксаль, при таком предположении, должен содержать легко обменивающиеся атомы водорода, что противоречит опытным данным.

Из сказанного следует, что предположенное Ронзио таутомерное превращение глиоксаля (1) в действительности не существует.

Для доказательства своей точки зрения Ронзио приводит [3] термохимические данные, относящиеся к 1884 г. и основанные на аддитивности энергий связей. Вычисляемая им разность между теплотой образования равновесной смеси глиоксаль — вода и теплотой образования гликолевой кислоты составляет менее 1% от последней величины. Это различие несомненно меньше неточности использованных термохимических данных. Столь же неубедительно и вычисление межатомных расстояний, основанное на несколько произвольных допущениях и опять-таки на тех же термохимических данных.

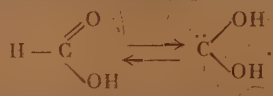
Образование 4-фенилгидантоина (4) из промежуточного соединения (3) возможно, повидимому, и без перемещения водородного атома и гидроксила, как это предположил Ронзио [1]. Вполне вероятно, например, отщепление воды от двух соседних атомов углерода в (3) с последующей кетизацией энольной формы 4-фенилгидантоина.

2. Особенности реакции муравьиной кислоты, по сравнению с реакциями других карбоновых кислот, давали повод для предположений о различном строении этих соединений. Одно из таких предположений [7], заключающееся в постулировании прототропного превращения формиатного иона при растворении

(5)

было опровергнуто Смэлл и Вольфэнден [8] на том основании, что формиаты очень медленно обменивают водородный атом в C — H-связи на дейтерий тяжелой воды. Такой обмен при наличии превращения (5) должен был бы протекать быстро.

Недавно Дэвис и Грин [9] нашли, что из смеси безводной муравьиной кислоты с бромом можно выделить после прибавления анилина следы карбанилида и бромированного карбанилида. Это наблюдение рассматривается авторами в качестве довода в пользу наличия в муравьиной кислоте таутомерной формы с двухвалентным углеродом, находящейся в равновесии с обычной формой:



(6)

Подобное предположение обсуждалось ранее Бэйли и сотрудниками [15] и другими авторами, и нахождение следов карбанилида вряд ли является веским доводом в его пользу. С другой стороны, исследование реакций обмена изотопов водорода показывает, что в муравьиной кислоте имеется только один водородный атом—карбоксильный, быстро обменивающийся на дейтерий донора [10, 11, 16]. Отсюда следует отсутствие равновесия (6) в водных растворах муравьиной кислоты.

Инфракрасные спектры безводной муравьиной кислоты — d (HCOOD) исследовались рядом авторов [11, 13]. Такие же исследования [12] были проведены и с безводной муравьиной — d_1 — кислотой (DCOOH). В этих (и других) работах было обнаружено, что как для O—H и O—D -, так и для C — H и C — D-связей характерны различные частоты колебаний. При исследовании HCOOD Гофстадтер [11] не смог обнаружить колебаний, соответствующих C — D-связям, и, наоборот, в инфракрасном спектре DCOOH Герман и Вильямс [12] не нашли колебаний, отвечающих O — H-связям. Результаты этих исследований показывают, что таутомерных форм, вызванных интра- или интермолекулярным перемещением карбоксильного водородного атома муравьиной кислоты в связь с углеродом и наоборот, не существует, и, следовательно, равновесие (6) в действительности не имеет места. Это не означает, однако, что структуры с двухвалентным углеродом не могут принимать участия в резонансе молекулы муравьиной кислоты.

Выражаю благодарность проф. А. И. Бродскому за ценное обсуждение затронутых здесь вопросов.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
Киев

Поступила
7. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Fisher, J. B. Ekeley, A. R. Ronzio, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1434, 1942.
2. R. C. Waugh, J. B. Ekeley, A. R. Ronzio, ibid., **64**, 2028, 1942; J. O. Cole, A. R. Ronzio, ibid., **66**, 1584, 1944.
3. D. L. Williams, F. L. Symonds, J. B. Ekeley, A. R. Ronzio, ibid., **67**, 1157, 1945.
4. K. W. Bonhoeffer, Trans. Farad. Soc., **34**, 254, 1938.
5. H. Erlenmeyer, O. Bitterlin, H. M. Weber, Helv. Chim. Acta, **22**, 701, 1939.
6. H. Fredenhagen, K. W. Bonhoeffer, Z. phys. Chem., (A) **181**, 379, 1938; Naturwiss., **25**, 459, 1937.
7. Sarkaru. Ray, Chem. Cbl., 1936, **11**, 1879; Nature, **137**, 495, 1936.
8. P. Small u. J. Wolfenden, J. Chem. Soc. (London), 1936, 1811; Nature, **137**, 781, 1936.
Ср. Hamill. J. Am. Ch. Soc., **59**, 1152, 1937; см. также 10.
9. T. L. Davis, W. P. Green, jr., J. Am. Ch. Soc., **62**, 1274, 1940.
10. F. K. Münzberg, W. Oberst, Z. phys. Chem., B **31**, 18, 1935.
11. R. Hofstadter, J. Chem. Phys., **6**, 540, 1938; L. G. Bonner, R. Hofstadter, ibid., **6**, 531, 1938.
12. R. C. Herman, V. Williams, ibid., **8**, 447, 1940.
13. R. C. Herman, ibid., **8**, 252, 1940.
14. F. Adickes, Angew. Chemie, **51**, 89, 1938.
15. E. C. C. Baly, J. R. Heilbron, D. P. Hudson, J. Chem. Soc. (London), **121**, 1080, 1922.
16. M. Allen, S. Ruben, J. Am. Chem. Soc., **64**, 948, 1942.

ЭНЕРГИИ СИСТЕМ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ И ГЕТЕРОАТОМАМИ

1. ЭНЕРГИИ РЕЗОНАНСА ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

М. Е. Дяткина

Обычные расчеты энергий органических соединений с помощью методов квантовой химии включают упрощающее предположение об эквивалентности всех центров. Это дает возможность полагать, что все энергии обменного взаимодействия электронов между соседними центрами равны, и кулоновские поля, создаваемые атомными остовами, одинаковы. Эти предположения существенно облегчают расчеты, но последние применимы только для ограниченного класса систем, состоящих из одинаковых атомов, т. е. углеводородов.

В настоящей работе мы предпринимаем попытку распространения расчетов энергий при помощи методов квантовой химии на новый класс соединений, содержащих, помимо атомов углерода, гетероатом. При этом мы вначале ограничиваемся гетероциклами с шестичленными кольцами типа пиридина, хинолина и т. д., родственными ароматическим углеводородам. В таких соединениях гетероатом сходен с группой —CH= в углеводородах, поскольку он образует две σ-связи и имеет еще один π-электрон, обменивающийся с π-электронами атомов углерода. Существенной особенностью рассматриваемых систем является то, что представленные в них валентные состояния азота можно, повидимому, ограничить двумя состояниями: $\overset{\diagdown}{N}\!\!=$ и $\overset{\diagdown}{N}\!\!-$, в отличие от других соединений с азотом и кислородом, например гетероциклов с пятичленными кольцами, где азот образует три σ-связи $\overset{\diagdown}{N}\!\!\diagup$ и большую роль играют также состояния типа $\overset{\diagdown}{\overset{+}{N}}\!\!\diagup$, появляющиеся в результате включения в обмен неподеленной пары электронов азота. В случае шестичленных колец вероятность осуществления состояния с четырехвалентным положительным азотом должна быть сильно понижена. При наличии у азота только двух соседей он мог бы быть в состоянии $\overset{+}{N}$ только в конфигурации $\overset{\diagdown}{\overset{+}{N}}\!\!=$. Но при этом две σ-связи (гибридизация *sp*) должны составлять угол в 180°, тогда как угол CNC в кольце составляет не более 120°, так что энергия структуры с $\overset{+}{N}$ должна быть резко повышена из-за отклонения валентного угла от нормального значения. Направление дипольного момента молекулы пиридина (отрицательный конец у атома азота) также показывает, что структурами можно пренебречь. Это позволяет ограничиться для систем типа пиридина только учетом повышенной электроотрицательности атома азота.

При наличии изложенных выше обстоятельств на рассматриваемые системы можно распространить методы квантовой химии, если отказаться от упрощающего предположения о равенстве всех кулоновских и обменных интегралов и учесть два добавочных факта, а именно то, что: 1) кулоновская энергия электрона у гетероатома повышена по сравнению с кулоновской энергией у других атомов и 2) энергия связи гетероатома с атомом углерода больше энергии связи CC. При расчете по методу молекулярных орбит введение этих уточнений сводится к тому, что кулоновский интеграл для гетероатома принимается бо̀льшим, чем другие кулоновские интегралы, на величину $\delta\beta$, а резонансный интеграл между атомами C и X принимается в γ раз больше, чем резонансный интеграл CC — β.

Первое из описанных выше уточнений (учет параметра δ) было впервые введено в расчет в работе Веланда и Паулинга [1], посвященной вопросу об ориентации заместителей в ароматических молекулах. В этой работе авторы вычислили при помощи метода молекулярных орбит плотности электронов у разных атомов в пиридине с учетом повышенного значения интеграла $H_{кк}$ для атома N. При этом удалось получить удовлетворительное качественное описание асимметрии электронного облака и явления ориентации заместителей в пиридине. Но авторы не приводят значения энергии резонанса. В работе Нампота и Дяткиной [2] было показано, что для хинонов такое уточнение метода молекулярных орбит приводит к результатам, противоречащим опыту, так что необходим учет также и второго параметра. В настоящей работе мы вычислили при введении обоих уточнений энергии ряда гетероциклических систем.

Метод валентных структур в существующей форме приспособлен для учета только таких структур, в которых имеется попарное насыщение спинов электронов разных атомов с образованием связи (ковалентной) между этими атомами, но он не дает возможности учитывать внутриионизованные структуры типа , в которых два из электронов системы взаимно насыщают свои спины, находясь на одной атомной орбите — у атома азота, поскольку учет таких структур требует знания добавочных параметров — энергии спаривания электронов у одного атома. Поэтому в методе валентных структур нельзя получить тот эффект, который появляется в методе молекулярных орбит в результате введения параметра δ, описывающего повышенное сродство гетероатома к электрону. Но факт увеличения обменного взаимодействия между гетероатомом и атомом углерода, по сравнению с двумя атомами углерода, может быть передан и в этом методе, если ввести предположение, что обменный интеграл между атомами C и X(η) больше обменного интеграла CC (α).

Поскольку, как будет видно из дальнейшего, энергия резонанса определяется именно этим вторым эффектом, представляло интерес произвести расчеты также и по этому методу, ибо наиболее обнадеживающим подтверждением правильности квантово-механических расчетов является совпадение результатов расчетов энергий резонанса по обоим методам.

Поскольку приписать параметрам δ и γ (или η) какие-либо определенные значения затруднительно, расчеты проводились при разных значениях δ и γ, и возможные значения выбирались путем сопоставления полученных результатов с опытом.

По данным Сыркина [3], опытные значения энергий резонанса пиридина и хинолина составляют соответственно 42,2 и 67,94 ккал, т. е. больше, чем у нафталина и бензола (34,4 и 63,4 ккал).

Недавно Альберт и Виллис [4] измерили теплоты сгорания акридина и феназина. Воспользовавшись значениями энергий связей Паулинга [5], эти авторы нашли, что энергия резонанса этих веществ соответственно 106 и 105 ккал, т. е. столько же, как и у антрацена (105 ккал по Паулингу). При значениях энергий связей, принятых Сыркиным, мы получили совершенно иные результаты (табл. 1).

Таблица 1

	Теплота сгорания газа	Теплота образования из элементов в станд. сост.	Теплота образования из атомов	E аддит.	Энергия резонанса
Акридин	1593,6	—60,8	2111,0	2016,66	94,34 ккал
Феназин	1480,4	—73,24	2007,36	1904,67	102,69 »

Как видно, энергии резонанса гетероциклов оказываются больше, чем у антрацена (86,22 ккал по Сыркину). Мы полагаем, что все эти данные позволяют сделать общий вывод, что введение гетероатома повышает энергию резонанса. Особенно показательно в этом отношении то, что энергия резонанса феназина (с двумя атомами азота) гораздо больше, чем у акридина.

Пиридин. При расчете энергии резонанса молекулы пиридина по методу молекулярных орбит с учетом параметров δ и γ были получены значения, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Энергии резонанса пиридина при разных значениях δ и γ (в величинах β)

γ \ δ	0	1	2	3
1	2	1,96	1,88	1,80
$\sqrt{2}$	2,29	2,24	2,16	2,08
$\sqrt{3}$	2,52	2,48	2,40	2,32
2	2,72	2,68	2,60	2,52

Как видно, введение одного только параметра δ, учитывающего повышенную энергию электрона в поле атома азота, вызывает (при $\gamma = 1$) небольшое понижение энергии резонанса. Это противоречит опыту и показывает, что ограничиться для описания молекул с гетероатомами введением только одного параметра δ нельзя. Но вместе с тем нельзя и отказаться от учета δ, так как без этого параметра нельзя описать другие свойства молекул с гетероатомами, как, например, их полярность. Физическое объяснение полученных результатов заключается, повидимому, в том, что наличие у одного атома повышенного сродства к электрону в основном упрочняет только связи, образуемые непосредственно данным атомом. Это вызывает увеличение аддитивной энергии системы и примерно в такой же степени сказывается на пол-

ной энергии. Некоторое уменьшение энергии резонанса с ростом δ можно связать с тем, что закрепление лишнего электрона у атома азота неблагоприятно для делокализации π-связей. В системе бензола имеется обмен шести π-электронов между шестью центрами, образующими цикл, и энергия резонанса составляет 2 β. При закреплении двух электронов у азота в предельном случае в только четыре электрона обмениваются между пятью центрами, образующими открытую цепь. Энергия делокализации π-электронов в такой системе равна 1,46 β, т. е. понижена, но примерно только на $^1/_4$, так как все-таки сохраняется значительная степень делокализации. Поэтому влияние параметра δ на энергию резонанса незначительно. К тому же сопоставление с опытом показывает, что δ должно быть невелико, ибо, по данным электронных плотностей Паулинга и Веланда [1], дипольный момент π-электронов в пиридине уже при $\delta = 1$ равен $2{,}02D$, тогда как опытное значение момента, включающее также момент двух σ-связей CN (0,65 D), равно 2,23 D.

С другой стороны, при введении параметра γ вычисленная энергия резонанса оказывается заметно больше, чем у бензола, и быстро увеличивается с ростом γ. При совместном действии обоих параметров повышение резонансного интеграла в связи CN сказывается на энергии резонанса сильнее, чем повышение кулоновской энергии в поле гетероатома, так что вычисленная энергия резонанса пиридина, в согласии с опытом, явно больше, чем у бензола.

Таблица 3

Энергия резонанса пиридина в ккал при $\beta = 17{,}1$ ккал

γ \ δ	0	1	2	Опыт, ккал
$\sqrt{2}$	39,2	38,3	36,9	—
$\sqrt{3}$	43,1	42,4	41,0	42,2
2	46,5	45,8	44,5	—

Из данных табл. 3, в которой вычисленные энергии резонанса сопоставлены с опытом, видно, что γ больше $\sqrt{2}$ и меньше 2. Повидимому, значение γ в случае пиридина близко к $\sqrt{3}$, так как при $\gamma = \sqrt{3}$ и $\delta = 1$ (наиболее вероятное значение) опытная величина передается очень хорошо.

В табл. 4 приведены результаты расчета энергии резонанса пиридина по методу валентных структур с повышенным значением обменного интеграла связи CN(η) по сравнению с обменным интегралом связи CC(α), как учетом всех пяти возможных канонических структур системы из шести π-электронов, так и с учетом только двух структур Кекуле.

Как видно из этих данных, расчет по методу валентных структур также дает для пиридина повышенную энергию резонанса по сравнению с бензолом. Наблюдается рост вычисленной энергии резонанса по мере увеличения отношения интегралов η/α. Существенно, что увеличение энергии резонанса с ростом η/α имеет место уже при учете только двух структур Кекуле. Это обусловлено тем, что, хо-

Таблица 4

Энергия резонанса пиридина по методу валентных структур

η/α	При учете всех структур	При учете только структур Кекуле	Разность
1,5	1,30 α	1,05 α	0,25 α
1,73	1,41	1,142	0,27
2	1,52	1,2	0,32
1 (бензол)	1,11	0,9	0,21

тя энергии обеих структур Кекуле так же точно равны одна другой, как и в бензоле, но, поскольку каждая из них содержит прочную связь CN, обменный интеграл этих двух структур (матричный элемент H_{12}) больше. Физически это означает, что увеличение энергии обменного взаимодействия в связи CN благоприятствует делокализации, поскольку возможны два положения прочной π-связи.

Но данные таблицы показывают, что этот факт объясняет повышение энергии резонанса только частично. При учете всех пяти структур энергия резонанса пиридина больше, чем при учете только двух структур, причем разница между этими двумя величинами в пиридине больше, чем в бензоле, и увеличивается с ростом отношения η/α, так что имеется добавочное повышение, связанное со структурами Дьюара. Это добавочное повышение энергии резонанса при увеличении значения обменного интеграла CN по сравнению с обменным интегралом CC можно объяснить, рассмотрев вызванное этим увеличением изменение весов резонансных структур. В табл. 5 приведены вычисленные нами значения коэффициентов при функциях, описывающих отдельные резонансные структуры в полной волновой функции молекулы в основном (самом низшем) состоянии пиридина при разных значениях отношения η/α, а также значения $\frac{C_i^2}{\Sigma C_i^2}$ (в %). Эти последние величины при пренебрежении неортогональностью волновых функций отдельных структур имеют смысл весов структур. Для сравнения приведены также значения $\frac{C_i^2}{\Sigma C_i^2}$ для бензола.

Из этих данных видно, что, во-первых, в пиридине с ростом η/α вес структур Кекуле при введении гетероатома немного уменьшается, а суммарный вес структур Дьюара несколько увеличивается, но это изменение соотношения весов структур Кекуле и Дьюара невелико и, повидимому, не является определяющим фактором. Наиболее существенно неравенство найденных весов структур дьюаровского типа с растянутой связью. Наши данные показывают, что вес структуры

с ростом η/α сильно уменьшается, а вес структур типа

увеличивается. Это вполне понятно, потому что в первой дьюаровской структуре нет ни одной прочной π-связи CN на нормальном расстоянии, а в последних структурах такая связь имеется. Именно это обстоятельство, т. е. наличие двух равноценных структур IV и V, более выгодных (из-за наличия связи C = N), чем структуры Дьюара в бензоле, и вызывает дополнительное повышение энергии резонанса.

Таблица 5

$$C_1(\psi_{I}+\psi_{II})+C_2\psi_{III}+C_3(\psi_{IV}+\psi_{V})$$

Молекула	η/α	C_2/C_1	C_3/C_1	$\frac{C_1^2}{\sum C_i^2}$ в %	$\frac{C_2^2}{\sum C_i^2}$ в %	$\frac{C_3^2}{\sum C_i^2}$ в %
Пиридин	1,5	0,33	0,48	2 × 39,0	4,3	2 × 8,9
	1,73	0,30	0,53	2 × 37,7	3,4	2 × 10,6
	2	0,27	0,55	2 × 37,4	2,8	2 × 11,2
Бензол	1	—	—	2 × 39,7	3 × 6,9	

Пиразины. В табл 6 и 7 приведены вычисленные значения энергий резонанса пара- и метапиразинов. Как видно, и в этих случаях введение параметра δ вызывает сравнительно небольшое понижение энергии резонанса, но, естественно, несколько большее, чем у пиридина. Это понижение у парапиразина больше, чем у метаизомера.

Таблица 6

Энергия резонанса парапиразина (β)

γ \ δ	0	1	2	3
1	2	1,80	1,48	1,16
$\sqrt{2}$	2,58	2,48	2,20	1,90
$\sqrt{3}$	3,08	3	2,74	2,46
2	3,48	3,42	3,18	2,92

Таблица 7

Энергия резонанса метапиразина (β)

γ \ δ	0	1	2	3
1	2	1,92	1,76	1,58
$\sqrt{2}$	2,54	2,50	2,34	2,16
$\sqrt{3}$	3	2,94	2,82	2,62
2	3,38	3,28	3,10	3,02

Существенно, что в обеих системах влияние δ уменьшается с ростом γ. Введение параметра γ приводит, как и в случае пиридина, к сильному росту энергии резонанса. В парапиразине увеличение энергии резонанса по сравнению с бензолом при данном γ примерно вдвое больше, чем у пиридина, а в метапиразине при всех γ и небольших значениях δ оно несколько меньше. Те же результаты получаются, как видно из табл. 8, при расчете по методу валентных структур.

Это обусловлено тем, что при наличии двух атомов азота возможна делокализация двух прочных связей CN.

Дальнейший рост энергии резонанса при учете всех структур и отличие между пара- и метапиразинами связаны, повидимому, с неравенством весов дьюаровских структур (табл. 9). В парапиразине структура , не имеющая ни одной нерастянутой связи CN,

Таблица 8

Энергии резонанса гетероциклов по методу валентных структур (α)

Молекула	Энергия резонанса		
	η/α	при учете всех структур	при учете только структур Кекуле
Парапиразин	2	1,97	1,5
Метапиразин	2	1,88	1,5

крайне невыгодна и представлена только на 1,4%, структуры же типа с двумя прочными π-связями CN весьма выгодны, и отношение веса этих структур в парапиразине к весу структур Кекуле резко повышено. В метапиразине наблюдается обратное положение. Структура очень выгодна, так как она содержит две прочные π-связи CN, но, поскольку имеется только одна такая структура, вес структур Кекуле больше, чем в параизомере. Структуры , в которых сохранилась только одна нерастянутая π-связь CN, представлены только на 4,7% каждая. Из-за невыгодности этих двух эквивалентных структур энергия резонанса в метапиразине понижена по сравнению с парапиразином.

Гетероциклы с конденсированными кольцами

В табл. 10 и 11 приведены вычисленные значения энергий резонанса хинолина и изохинолина, в табл. 12—соответствующие величины для

Таблица 9

$$\psi = C_1(\psi_I + \psi_{II}) + C_2\psi_{III} + C_3(\psi_{IV} + \psi_V)$$

Молекула	η/α	C_2/C_1	C_3/C_1	$\frac{C_1^2}{\sum C_i^2}$ в %	$\frac{C_2^2}{\sum C_i^2}$ в %	$\frac{C_3^2}{\sum C_i^2}$ в %
Парапиразин . .	2	0,19	0,61	2 × 36	1,4	2 × 13,4
Метапиразин . . .	2	0,62	0,35	2 × 38	14,4	2 × 4,7

акридина и фенантридина и их изомеров и высших аналогов, а в табл. 13 — для гетероциклов с конденсированными кольцами и двумя атомами азота.

Таблица 10

Энергия резонанса хинолина (β)

γ \ δ	0	1
1	3,67	3,64
$\sqrt{2}$	3,93	3,92
$\sqrt{3}$	4,12	4,12
2	4,30	—

Таблица 11

Энергия резонанса изохинолина (β)

γ \ δ	0	1
1	3,67	3,62
$\sqrt{2}$	3,97	3,97
$\sqrt{3}$	4,22	—
2	4,42	—

Данные по хинолину и изохинолину показывают, что при увеличении числа атомов углерода влияние повышенной кулоновской энергии электрона в поле гетероатома (параметр δ) оказывается еще меньше, чем в случае пиридина. То же было установлено и для акридина ($\varepsilon_{рез} = 5{,}30\ \beta$ при $\delta = 1$, $\gamma = 1$ и $5{,}52\ \beta$ при $\delta = 1$, $\gamma = \sqrt{2}$ и $\delta = 2$, $\gamma = \sqrt{2}$). Это показывает, что при дальнейшем уменьшении относительной роли гетероатома параметром δ можно пренебречь.

С другой стороны, из рассмотрения данных по энергиям резонанса этих систем при разных значениях γ следует, что во всех гетероциклах энергии резонанса больше, чем в соответствующих им углеводородах. Это согласуется с опытом для тех из рассмотренных систем, для которых известны теплоты образования и можно вычислить энергии резонанса, т. е. хинолина и акридина.

В табл. 14 вычисленные энергии резонанса этих двух молекул, выраженные в ккал (при $\beta = 17{,}1$ ккал), сопоставлены с опытными значениями.

Это сопоставление показывает, что величина γ в случае хинолина и акридина тоже равна приблизительно $\sqrt{2}$, а в феназине между $\sqrt{2}$ и $\sqrt{3}$, т. е. примерно в той же области, что и в случае пиридина.

Наиболее существенной особенностью азотистых гетероциклов с несколькими кольцами является заметное отличие в энергиях резонанса молекул, отличающихся расположением атомов азота по отношению к остальным кольцам. При сравнении хинолина и изохинолина прежде всего обнаруживается, что уже при $\gamma = \sqrt{2}$ изохинолин, в котором второе бензольное кольцо присоединено к пиридиновому в положениях 3, 4, имеет бо́льшую энергию резонанса, чем изомерный ему хинолин. Это отличие усугубляется с ростом γ и при бо́льших γ может составить уже ощутимую величину.

Сравнение акридина и α- и β-антрапиридинов показывает, что акридин, т. е. пиридин с двумя бензольными кольцами, конденсированными в положениях 2, 3 и в эквивалентных им положениях 5, 6, обладает наименьшей из всех изомеров энергией резонанса. Далее идет менее симметричный α-антрапиридин с конденсированным нафталиновым кольцом в положениях 2, 3. Наибольшую энергию резонанса имеет β-антрапиридин с обоими свободными α-положениями пиридина и конденсированным нафталиновым кольцом в положениях 3, 4. Аналогичные закономерности наблюдаются у фенантрадинов.

Таблица 12

Энергия резонанса (β)

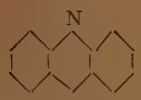
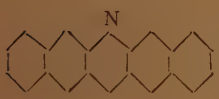
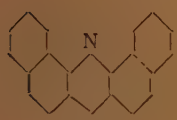
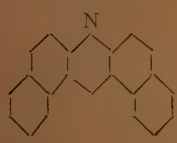
Y	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2
	антрацен 5,82	5,54	5,66	5,84
		5,56	5,77	5,97
		5,60	5,85	6,05
	фенантрен 5,45	5,68	5,90	6,02
		5,71	5,98	6,16
		5,69	5,96	6,16
		5,69	5,88	6,08
		5,69	5,94	6,14
	пентацен 8,54	8,75	8,88	9,06
	1, 2, 7, 8 дибензантрацен 8,86	9,09	9,26	9,46
		9,09	9,28	9,48

Таблица 13

Энергия резонанса (β)

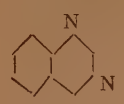
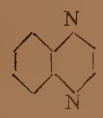
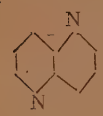
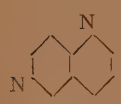
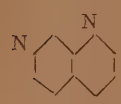
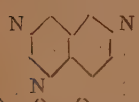
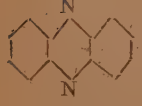
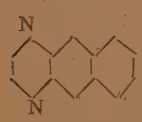
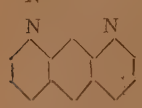
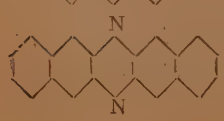
5	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2
	4,20	4,62	4,46
	4,20	4,64	5,04
	4,18	4,62	4,96
	4,22	4,66	5,06
	4,22	4,66	5,06
	4,18	4,56	4,90
	4,24	4,72	5,10
	4,22	4,74	5,16
	5,74	6,12	6,48
	5,82	6,24	6,64
	5,81	6,23	6,61
	5,87	6,33	6,75
	8,98	9,36	9,72

Таблица 14

Энергия резонанса (ккал)

γ	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	Опыт
Хинолин	67,2	70,4	73,5	67,94
Акридин	94,7	96,8	99,9	94,34
Феназин	98,2	104,6	110,8	102,6

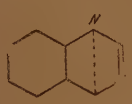
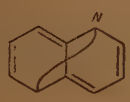
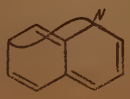
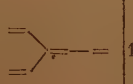
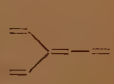
Это можно объяснить, рассмотрев неионные валентные структуры молекул хинолина и изохинолина. Общее число таких структур составляет в случае нафталина 42. Но для нас представляет интерес сопоставление не всех канонических структур, а только тех, в которых атом азота образует растянутые связи, так как остальные структуры со всеми нерастянутыми связями или только с растянутыми связями углерод — углерод имеют в обеих системах одинаковую энергию, и поэтому можно полагать, что они привносят в обоих случаях примерно одинаковую энергию резонанса.

Таких структур и в хинолине и в изохинолине четырнадцать. Но хотя число структур одинаково, они отличаются по энергиям.

В обеих молекулах структуры с растянутой связью CN разбиваются на три типа (табл. 15).

В обеих молекулах имеются структуры третьего типа, отвечающие системе =>=—=. Структуры второго типа в хинолине (система октатетраена) выгоднее, чем в изохинолине (система =>=), но

Таблица 15

		Система π-связей	Энергия резонанса		Система π-связей	Энергия резонанса
I. Растянутая связь с атомом в параположении .		бензол	2β		гексатриен	0,99 β
II. Растянутая связь с симметрично расположенным атомом второго кольца .		октатетраен	1,52 β			1,32 β
III. Растянутая связь соответственно с β (в хинолине) или α (в изохинолине) атомом второго кольца			1,42 β			1,42 β

разница невелика. Существенное отличие наблюдается между структурами первой группы, так как система связей бензола гораздо выгоднее, чем гексатриена. Таким образом, по системам π-связей структуры с растянутой связью с гетероатомом оказываются в хинолине заметно выгоднее, чем в изохинолине. Поэтому в хинолине относительная роль таких невыгодных структур, не содержащих прочных π-связей CN (по сравнению с остальными структурами, в которых есть связи CN на нормальных расстояниях), больше, чем в изохинолине. Это и объясняет повышенную энергию резонанса изохинолина по сравнению с хинолином. Аналогичные соображения объясняют отличия в энергиях резонанса других гетероциклов.

Сопряжение фенильных и пиридильных колец и двойных связей

(фенил- и винилпиридины и полипиридилы)

В работе Сыркина и Дяткиной [6] было обнаружено, что для систем, состоящих из нескольких сопряженных фенильных колец (полифенилы) или фенильного кольца и нескольких двойных связей, наблюдается аддитивность энергий резонанса, т. е. энергии резонанса, вычисленные по методу молекулярных орбит, могут быть представлены в виде сумм энергий резонанса колец и аддитивных добавочных величин, приходящихся на каждую связь Ph — Ph или Ph — CH = CH_2. Добавочная энергия резонанса, приходящаяся на каждую связь Ph — Ph или Ph — CH = CH_2, постоянна (соответственно 0,38 β и 0,42 β) и не зависит от способа сопряжения (орто-, мета- или пара-). Это может показаться несколько непонятным, ибо при соединении фенильных колец и орто и пара возможны дополнительные структуры с одной растянутой связью за счет сопряжения несоседних колец

,

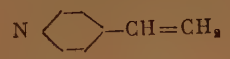
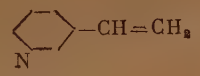
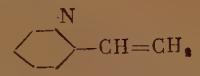
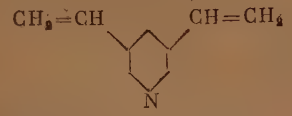
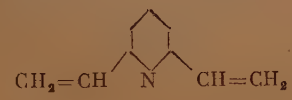
что должно было бы вызывать увеличение энергии резонанса по сравнению с суммой энергии изолированных бензольных колец и двух связей Ph — Ph, каждая из которых выражает сопряжение только двух смежных колец. Непонятно, далее, равенство добавочных энергий резонанса для пара- или ортопроизводных (где возможно добавочное сопряжение) и метапроизводных, так как в метатерфениле или метадивинилбензоле сопряжение несоседних колец или двойных связей может иметь место только в структурах с двумя или более растянутыми связями. Поэтому представляло интерес разобраться в вопросе об аддитивности энергий резонанса более детально и, в частности, исследовать вопрос о величине энергий сопряжения для систем с гетероатомами, в которых имеется сопряжение двойных связей и фенильных колец с пиридиновыми кольцами или пиридиновых колец одного с другим. С этой целью мы вычислили по методу молекулярных орбит энергии резонанса ряда винил- и фенилпиридинов и полипиридилов. Вычисленные энергии резонанса винил- и фенилпиридинов и полипиридилов при различных значениях параметров δ и γ приведены в табл. 16.

Из всех этих данных следует, что:

1) Энергия сопряжения колец практически не меняется при переходе от фенильных колец к гетероциклам, если последние сопряжены в положениях β и γ по отношению к гетероатому.

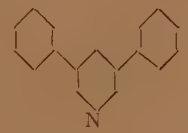
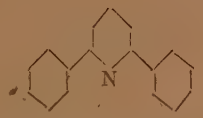
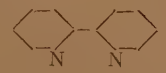
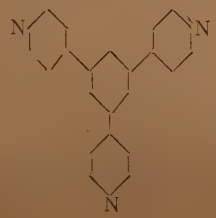
Таблица 16

Энергии резонанса винил- и фенилпиридинов и полипиридилов (β)

Молекула	Энергия резонанса									
						Сверх пиридин.				
	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{3}$	$\delta=0$ $\gamma=2$	$\delta=1$ $\gamma=1$	$\delta=1$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{3}$	$\delta=0$ $\gamma=2$	$\delta=1$ $\gamma=1$	$\delta=1$ $\gamma=\sqrt{2}$
	2,69	2,92	3,12	2,36	2,66	0,40	0,40	0,40	0,40	0,42
	2,69	2,92	3,14	—	—	0,40	0,40	0,40	0,42	—
	2,67	2,89	3,08	—	—	0,38	0,37	0,36	—	—
	3,13	3,35	3,58	2,82	3,12	0,84	0,84	0,86	0,86	0,88
	3,07	3,28	3,46	2,82	3,06	0,78	0,76	0,74	0,86	0,82
						Сверх пиридинов и фенильных колец				
	0,67	4,90	5,10	—	—	3,38	0,38	0,38	—	—

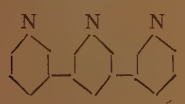
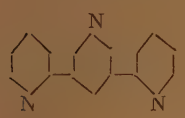
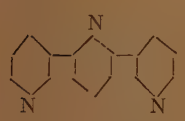
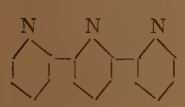
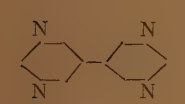
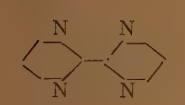
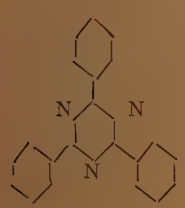
UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO. LIBRARY

Продолжение табл. 16

Молекула	Энергия резонанса									
						Сверх пиридиновых и фенильных колец				
	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{3}$	$\delta=0$ $\gamma=2$	$\delta=1$ $\gamma=1$	$\delta=1$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{2}$	$\delta=0$ $\gamma=\sqrt{3}$	$\delta=0$ $\gamma=2$	$\delta=1$ $\gamma=1$	$\delta=1$ $\gamma=\sqrt{2}$
	7,04	7,28	7,48	—	—	0,75	0,76	0,76	—	—
	6,95	7,16	7,36	—	—	0,66	0,64	0,66	—	—
	4,94	5,40	5,80	4,28	4,86	0,36	0,36	0,36	0,36	0,38
	4,94	5,42	5,82	—	—	0,36	0,38	0,38	—	—
	4,90	5,36	5,68	—	—	0,32	0,32	0,34	—	—
	9,99	10,66	—	—	—	1,12	1,10	—	—	—

Продолжение табл. 16

Энергия резонанса сверх пиридиновых и фенильных колец

γ	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2
	7,32	7,82	8,20	0,74	0,78	0,76
	7,61	8,32	8,92	0,74	0,76	0,76
	7,59	8,25	8,82	0,72	0,69	0,66
	7,55	8,22	8,80	0,68	0,66	0,64
	7,49	8,15	8,71	0,62	0,59	0,55
				Сверх метапиразиновых колец		
	5,48	6,40	7,16	0,40	0,40	0,40
	5,40	6,28	6,96	0,32	0,28	0,20
				Сверх триазинового и фенильных колец		
	9,79	10,30	—	0,96	0,84	—

2) Энергия сопряжения гетероциклических колец, так же как и для полифенилов, не зависит от того, имеется ли сопряжение в положении β или в положении γ.

Небольшие изменения наблюдаются только при накоплении пиридильных колец, сопряженных в γ.

3) В α-производных энергии сопряжения понижены.

4) Понижение добавочной энергии резонанса обусловлено параметром γ, а не δ.

Для объяснения этих эффектов мы произвели расчеты энергий резонанса и весов структур по методу валентных структур для трех систем, являющихся моделями, на которых можно проследить основные осо-

бенности всех рассмотренных объектов, а именно для стирола, γ-винилпиридина и парадивинилбензола *. В этих расчетах мы учитывали только структуры с одной растянутой связью. Вычисленные значения энергий резонанса приведены в табл. 17.

Таблица 17

Молекула	Энергия резонанса сверх кольца	
Стирол	1,31 α	0,20 α
γ-винилпиридин $\eta/\alpha = 2$	1,71	0,19
Парадивинилбензол	1,51	0,40

Как видно, и по этому методу энергии сопряжения в стироле и γ-винилпиридине практически одинаковы. В парадивинилбензоле, так же как и при расчете по методу молекулярных орбит, энергия резонанса аддитивна, т. е. складывается из энергии резонанса кольца и добавочных энергий двух связей $Ph-CH=CH_2$. В табл. 18 приведены найденные значения коэффициентов при функциях отдельных структур в основном состоянии (C_i) и величины $\frac{C_1^2}{\Sigma C_i^2}$.

Из этих данных видно, что в парадивинилбензоле структура

(VI), отвечающая сопряжению через кольцо, появляется и даже с заметным весом. Но наряду с появлением этой структуры наблюдается уменьшение по сравнению со стиролом веса структур типа V (парасопряжение). Это понятно, поскольку в такой структуре вторая винильная группа изолирована от π-электронов кольца.

При сравнении γ-винилпиридина и стирола обращает внимание резкое падение роли структуры V. На основании этих результатов можно объяснить наблюдаемые закономерности в энергиях сопряжения. Факт аддитивности энергии резонанса в парадивинилбензоле вызван, повидимому, тем, что, хотя появление структуры VI приводит к увеличению энергии резонанса, но понижение веса структур V компенсирует этот выигрыш. Равенство энергий сопряжения гетероциклов в β- и γ-производных связано, повидимому, с тем, что в последних растянутые связи с гетероатомом, сильно понижающие энергию системы, имеются только в несущественных структурах с парасопряжением. Это сказывается на энергии сравнительно мало, вызывая лишь отмеченное выше небольшое уменьшение. В отличие от этого, в α-про-

* Расчет стирола был произведен ранее Паулингом и Шерменом [7] и Пенни и Кинчем [8]. Первые авторы учитывали только структуры с одной растянутой связью, причем приняли одинаковыми коэффициенты при всех дьюаровских структурах в кольце и при всех структурах с растянутой связью между кольцом и винильной группой. Для наших целей мы не могли принять эти предположения, так как они не отражают истинного соотношения между ролью структур с растянутой связью как в стироле, так и, особенно, в γ-винилпиридине. В расчете Пенни и Кинча учитывались также структуры с двумя растянутыми связями Но, как показали авторы, это уточнение практически не меняет энергию резонанса. Вместе с тем такое уточнение затрудняет сравнение найденных Пенни и Кинчем коэффициентов при функциях отдельных структур с нашими данными для винилпиридина и парадивинилбензола. Поэтому мы произвели расчет для стирола с описанными выше допущениями и приводим полученные нами данные.

Таблица 18

$$\psi = C_1 (\psi_{I} + \psi_{II}) + C_2 \psi_{III} + C_3 (\psi_{IV} + \psi_{V}) + C_4 (\psi_{VI} + \psi_{VII}) + C_5 \psi_{VIII}$$

	C_2/C_1	C_3/C_1	C_4/C_1	C_5/C_1	$\frac{C_1^2}{\Sigma C^2}$ в %	$\frac{C_2^2}{\Sigma C^2}$ в %	$\frac{C_3^2}{\Sigma C^2}$ в %	$\frac{C_4^2}{\Sigma C^2}$ в %	$\frac{C_5^2}{\Sigma C^2}$ в %
Стирол	0,43	0,50	0,42	0,21	32,4	6,1	8,2	5,7	1,4
γ-винилпиридин	0,31	0,66	0,46	0,065	29,5	3	12,9	6,2	0,01

$$\psi = C_1 (\psi_{I} + \psi_{II}) + C_2 (\psi_{III} + \psi_{IV}) + C_3 \psi_{V} + C_4 (\psi_{VI} + \psi_{VII} + \psi_{VIII} + \psi_{IX}) + C_5 (\psi_{X} + \psi_{XI}) + C_6 \psi_{XII}$$

	C_2/C_1	C_3/C_1	C_4/C_1	C_5/C_1	C_6/C_1	$\frac{C_1^2}{\Sigma C^2}$	$\frac{C_2^2}{\Sigma C^2}$	$\frac{C_3^2}{\Sigma C^2}$	$\frac{C_4^2}{\Sigma C^2}$	$\frac{C_5^2}{\Sigma C^2}$	$\frac{C_6^2}{\Sigma C^2}$
Парадивинилбензол	0,6	0,46	0,49	0,15	0,32	24,8	8,9	5,2	6	0,5	2,5

изводных растянутые связи с гетероатомом появляются в тех структурах, которые в углеводородах принадлежат к числу выгодных. Подавление роли этих структур из-за растянутых связей с гетероатомом заметно понижает энергию. Оно тем больше, чем больше параметр γ, так как с ростом γ увеличивается относительное значение связей CN. Это и объясняет пониженную энергию сопряжения α-производных и уменьшение ее с ростом γ.

Выводы

1. На шестичленные азотистые гетероциклы с иминным азотом могут быть распространены методы квантовой химии. Наличие в этих соединениях трехвалентного незаряженного и двухвалентного отрицательного азота и невозможность или невыгодность структур с четырехвалентным положительным азотом позволяют ограничиться обычными методами расчета с учетом:

а) повышенной кулоновской энергии электрона у гетероатома и

б) увеличенного обменного взаимодействия гетероатома с атомом углерода (по сравнению с атомами CC).

С этой целью в метод молекулярных орбит вводятся два параметра δ и γ, передающие названные эффекты, а в методе валентных структур можно учесть второй эффект, если принять для обменного интеграла CX большее значение, чем для обменного интеграла CC.

2. Для азотистых гетероциклов введение первого параметра приводит к небольшому уменьшению энергии резонанса по сравнению с углеводородами. При бо́льших γ это уменьшение совершенно ничтожно.

3. При увеличении резонансного интеграла гетероатома с атомом углерода энергия резонанса растет. Из сопоставления с опытом следует, что значение γ для азота лежит между $\sqrt{2}$ и $\sqrt{3}$.

Тот же результат получается при расчете по методу валентных структур. Это увеличение объясняется увеличением возможности делокализации прочных связей.

4. В случае гетероциклов с несколькими атомами азота и с конденсированными бензольными кольцами установлены отличия в энергии резонанса изомеров в зависимости от положения азота и места конденсации дополнительных колец. Эти факты связаны с энергетической выгодностью и весами структур с растянутой связью с гетероатомом.

5. В винил- и фенилпиридинах и полипиридилах найдена аддитивность энергии сопряжения колец и двойных связей в β- и γ-производных и уменьшение энергий сопряжения в α-производных, что также объясняется соотношениями между весами разных структур с растянутой связью.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянный интерес к работе и плодотворную дискуссию.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
23. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Wheland and L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2086, 1935.
2. А. Ю. Намиот и М. Е. Дяткина, ДАН, 53, 817, 1946.
3. Я. К. Сыркин, Журн. физ. хим., 17, 347, 1943.
4. A. Albert and J. B. Willis, Nature, 157, 340, 1946.
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N. Y., 1940.
6. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, сер. хим., 153, 1946.
7. L. Pauling and J. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 679, 1933.
8. W. G. Penney and G. E. Kynch, Proc. Roy. Soc., A164, 409, 1938.

ОБ АНОМАЛЬНОМ ВНУТРЕННЕМ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Б. Борщевский

Аномальный (отрицательный) внутренний фотоэффект заключается в уменьшении электропроводности фотополупроводника под действием света. Это явление встречается реже явления нормального внутреннего фотоэффекта, при котором электропроводность вещества под действием света увеличивается.

Отрицательный фотоэффект наблюдался многими исследователями на всех наиболее известных фотополупроводниках: селене (Se) [1,2], стибните (SbS_3) [3], молибдените (MoS_2) [4], акантите (Ag_2S) [5], закиси меди (Cu_2O) как монокристаллической [7], так и поликристаллической [6], галоидных солях серебра (AgBr, AgCl, AgJ) [8, 9, 10]. При толковании явления большинство исследователей (в частности, Е. А. Кириллов [8]) склонялось к мнению, что наблюдаемое явление — результат первичного фотоэлектрического акта, считая в то же время, что при появлении отрицательного фотоэффекта имеет место наложение других процессов, конечным результатом чего является уменьшение фотопроводимости.

Автору [11] пришлось наблюдать отрицательный фотоэффект при изучении некоторых фотоэлектрических свойств галоидных солей серебра как в поликристаллических, так и в монокристаллических слоях.

Ф. Ф. Волькенштейн [12] в статье, посвященной электронным процессам в реальных кристаллах, желая обобщить закономерности для отрицательного фотоэффекта, считает, что, если вообще можно говорить об отрицательном фотоэффекте, то он наблюдается лишь при не слишком низких температурах и в достаточно сильных электрических полях. При понижении температуры или при понижении поля отрицательный фотоэффект исчезает. Далее Ф. Ф. Волькенштейн считает, что нельзя еще решить, обусловлен ли отрицательный фотоэффект каким-либо самостоятельным механизмом или же он является результатом вторичных процессов, накладывающихся на нормальный фотоэффект.

Есть основания полагать, что отдельные заключения Ф. Ф. Волькенштейна в некоторых случаях не подтверждаются наблюдениями, в том числе и наблюдениями, проведенными нами. Из произведенных наблюдений можно было видеть, что спектрального распределения отрицательного фотоэффекта, по которому можно было бы характеризовать вещество, не существует. Максимумы отрицательного фотоэффекта появлялись во всех частях спектра в области 254—750 m μ. Чаще они появлялись в той части спектра, где фотохимическое действие света также максимально, что впервые показано наблюдениями Е. А. Кириллова [8].

Внешней причины появления отрицательного фотоэффекта в одних слоях, при полном отсутствии его в других слоях, несмотря на то, что условия изготовления были одинаковыми, установить не удалось.

Количество фотослоев, в которых наблюдался отрицательный фотоэффект, составляло приблизительно 15% от всего числа слоев, давших нормальный фотоэлектрический эффект. Так как для нас отрицатель-

ная фоточувствительность была нежелательным фактором, то для устранения ее был найден простой метод: изменение направления поля, приложенного к фотослою, на противоположное.

Действительно, в большинстве случаев простое переключение направления поля изменяло знак эффекта. Аномальный отрицательный фотоэффект исчезал, наблюдался только нормальный. Иногда это средство не давало результатов. Отрицательный фотоэффект не исчезал полностью.

В таком случае применялось более или менее длительное нагревание фотопроводящего слоя в печи, вблизи точки плавления с последующим медленным охлаждением.

В большинстве случаев это средство себя оправдывало. Отрицательный фотоэффект исчезал.

Описанные наблюдения были проведены с целью проверки мнения о том, что наблюдавшийся отрицательный фотоэффект целиком зависит от наличия и величины в фотопроводящем слое объемных зарядов — отрицательных (фотоэлектронов, приставших к всевозможным центрам прилипания) или положительных (скопления положительных „дырок" или (+)-ионов) или тех и других вместе. Нам думается, что такая точка зрения наиболее вероятна. В противном случае не удалось бы простым переключением поля превратить отрицательный фотоэффект в нормальный.

Наличие или появление объемных зарядов, создающих объемную поляризацию, тесно связано с существованием в слое всевозможных нарушений структуры, в том числе и примесей.

В таких веществах, как галоидные соли серебра, нарушения и примеси (коллоидальные частицы серебра) интенсивно образуются в процессе освещения. Тогда объемная поляризация может значительно увеличиться в процессе освещения, а распределение объемных зарядов может стать в значительной мере неравномерным. В результате может случиться, что градиент поля, приложенного к фотопроводящему слою, меньше градиента поля, возникающего в кристалле, благодаря наличию объемных поляризационных зарядов.

Если градиент поля поляризационных зарядов направлен противоположно градиенту внешнего поля и притом превосходит его по величине — появляется отрицательный фотоэффект. Если в указанном случае градиенты полей почти равны, нормальный фотоэффект невелик или почти отсутствует (случай фотоэлектрически неактивного слоя).

Величина приложенного электрического поля неодинаково влияет на поликристаллические и монокристаллические слои.

В поликристаллических слоях отрицательный фотоэффект встречается чаще в относительно сильных полях, в монокристаллических — в относительно слабых полях.

В первом случае поле увеличивает поляризацию, так как фотоэлектроны застревают на границах поликристаллов, во втором случае под действием сильного поля объемные заряды могут рассасываться, перемещаясь к соответствующим электродам.

На появление отрицательного фотоэлектрического эффекта может также повлиять неравномерность освещения поверхности фотопроводящего слоя при фокусировке изображения источника света на поверхность слоя, так как при этом плотность фотоэлектронов будет неодинаковой в объеме слоя.

Распределение объемных поляризационных зарядов в фотопроводящем слое не является стабильным; оно изменяется под действием различных факторов. Как уже указывалось, оно меняется под действием таких факторов, как изменение температуры и приложенного поля. В некоторой степени влияет также длительность и интенсивность освещения.

В галоидных солях серебра последние факторы играют существенную роль, так как в фотопроводящих слоях при освещении происходит образование скрытого фотографического изображения, носителями которого являются частицы серебра.

Поэтому на протяжении одного наблюдения в значительный промежуток времени (1—5 сек.) можно иногда видеть появление и исчезновение отрицательного фотоэффекта.

Появление и исчезновение отрицательного фотоэффекта на протяжении некоторого промежутка времени говорит о том, что в процессе освещения распределение объемных зарядов меняется. В этом отношении отрицательный фотоэффект является в значительной мере структурно-чувствительным явлением.

Отрицательный фотоэффект наблюдается также в слоях, не подвергавшихся предварительному освещению.

В свете изложенных наблюдений и этот факт легко находит объяснение: объемные заряды могут возникать не только в процессе освещения, но и при изготовлении фотопроводящих слоев. В данном случае образование и распределение их зависят от „биографии“ слоев, т. е. от нарушений структуры, возникших при образовании слоев. Освещение тогда выявляет действие как существующих в данном слое зарядов, так и образующихся в процессе освещения.

В монокристаллических слоях, приготовленных из чистых материалов, где вследствие этого количество нарушений относительно невелико, отрицательный фотоэффект встречается значительно реже, чем в поликристаллических зернистых слоях.

Как упоминалось, Ф. Ф. Волькенштейн [12] считает, что отрицательный фотоэффект может существовать только в сильных полях и при не слишком низких температурах. Первое можно отнести к поликристаллическим слоям, но не к монокристаллическим. Второе утверждение недостаточно определенно, так как термин „не слишком низкие температуры“ неясен. Экспериментальным фактом является то обстоятельство, что при нагревании монокристаллических слоев галоидного серебра (AgBr, AgCl) до температуры, близкой температуре плавления, и очень медленном охлаждении их отрицательный фотоэффект в них в большинстве случаев исчезает, что является признаком упорядочения структуры и рассасывания объемных зарядов под действием теплового движения.

Далее Ф. Ф. Волькенштейн считает невыясненным, обусловлен ли отрицательный фотоэффект каким-либо самостоятельным механизмом или же является результатом вторичных процессов, накладывающихся на нормальный фотоэффект.

Исходя из накопившегося экспериментального материала и в свете изложенных фактов можно выразить мнение, что отрицательный внутренний фотоэффект является результатом вторичного поляризационного процесса, накладывающегося на нормальный фотоэлектрический акт в реальных кристаллах. Самостоятельный механизм для пояснения данного эффекта вводить не следует. В упорядоченной (правильной) кристаллической решетке отрицательный фотоэффект должен совершенно отсутствовать.

Научно-исследовательский
кинофотоинститут
Лаборатория фотопроцессов
Москва

Поступила
20. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kalischer, Wied. Ann. d. Phys., 32, 108, 1887.
2. Chr. Ries, Phys. Zs., 12, 480, 1911.
3. S. Eliot, Phys. Rev., 5, 53, 1915.
4. W. Coblentz and Kahler, Phys. Rev., 14, 534, 1919.
5. W. Coblentz, Phys. Rev., 19, 523, 1922.
6. П. Г. Борзяк, Фізічні записки Акад. Наук УССР, т. VI, в. в. 289, 1937.
7. A. W. Joffe, A. Th. Joffe, Sow. Phys., 11 241, 1937.
8. E. A. Kirillow, Zs. wiss. Phot., 26, 235, 1928.
9. E. A. Kirillow, Zs. wiss. Phot., 28, 367, 1931.
10. E. C. Toy, Zs. wiss. Phot., 27, 85, 1929.
11. Б. Борщевский, ЖЭТФ, XVI, 9, 815, 1946.
12. Ф. Ф. Волькенштейн, У. Ф. Н., XXVIII, 390, 1946.

К ВОПРОСУ О СТАДИЙНОМ КАТАЛИЗЕ

Б. П. Бруне

I

В основе любого механизма, предлагаемого для гетерогенно-каталитического процесса, лежит представление об адсорбции как первичной стадии, определяющей переход реагирующей молекулы в активное состояние. При этом почти всегда предполагается, как само собой разумеющееся, что активное состояние адсорбированной молекулы сохраняется неограниченно долгое время и может быть нарушено в результате либо десорбции с поверхности катализатора, либо ее химического превращения.

Вполне законным следствием этого представления является возможность осуществить каталитическую реакцию в две стадии: адсорбции реагирующего соединения на поверхности катализатора и последующей химической реакции. Проведение каталитической реакции в две отдаленные во времени одна от другой стадии мы будем в дальнейшем для краткости называть „стадийным катализом“ *.

Впервые сомнение в возможности длительного существования адсорбированной молекулы (или атома) в активном состоянии было высказано Пизом и Тейлором [2]. Изучая реакцию соединения водорода с кислородом на металлической меди, они обнаружили резкое падение скорости образования воды по мере протекания реакции. Одновременно с этим наблюдалось накопление кислорода на поверхности катализатора. Для объяснения этого явления ими была выдвинута следующая гипотеза.

Молекула кислорода, адсорбируясь на поверхности катализатора, испытывает деформацию и приобретает способность реагировать с ударяющейся о нее молекулой водорода. Это реакционноспособное состояние кислорода имеет определенный период жизни и нарушается переходом в окись меди, которая теряет способность реагировать с водородом или реагирует с ним со значительно меньшей скоростью. Таким образом, реакция образования воды идет на металлической поверхности с большой скоростью до тех пор, пока поверхность металла не покроется пленкой окиси. Эти исследования были продолжены Ларсоном и Смитом [3] на меди и никеле и привели к тем же результатам.

Взгляды Пиза и Тейлора не обратили в то время на себя внимания. В 1934 г. на физико-химической конференции в Москве вопрос о длительности существования активного состояния адсорбированной мелекулы был снова подвергнут обсуждению.

Бурштейн [4], изучая паро-орто-превращение водорода на активном угле, показала, что эта реакция не может протекать через стадию активированной адсорбции водорода, так как активированно-адсорбированный водород травит поверхность катализатора.

---

* Первые попытки воспользоваться стадийным катализом для раскрытия механизма каталитического процесса встречаются еще у Деберейнера [1], который, изучая открытое им окисление водорода в присутствии платиновой черни, нашел, что „заряжение ее кислородом и последующая обработка водородом приводят к образованию воды“.

Брунс и Аблезова [5], исследуя гидрогенизацию этилена в присутствии платины, нашли, что водород, адсорбированный платиновой чернью, теряет способность реагировать с этиленом.

Ими были выдвинуты два возможных объяснения этого явления. Первое объяснение — аналогичное выдвинутому Пизом и Тейлором для синтеза воды на меди, и второе, заключавшееся в том, что водород сорбируется в первую очередь на тех участках платины, которые связывают его наиболее прочно и тем лишают реакционной способности. Гидрогенизация же осуществляется на участках средней активности с меньшей энергией адсорбции.

Рогинский и Зельдович [6], исследуя скорости двух предполагаемых стадий каталитической реакции окисления CO на двуокиси марганца — восстановление поверхности двуокиси марганца и последующее ее окисление, нашли, что последняя стадия протекает со скоростью, в несколько сот раз меньшей, чем каталитическая реакция, и, следовательно, не может ее обеспечить.

Для объяснения этого совершенно неожиданного результата авторы предложили механизм, очень сходный с механизмом окисления водорода на металлической меди, выдвинутым Пизом и Тейлором [2].

Молекула окиси углерода, сорбируясь поверхностью двуокиси марганца, переходит в активное состояние и способна реагировать с ударяющейся о нее из газовой фазы молекулой кислорода.

Если этот удар не наступает в течение некоторого определенного времени после адсорбции, то молекула окиси углерода реагирует с активным участком двуокиси марганца, образуя углекислоту. Обратное присоединение кислорода протекает со значительно меньшей скоростью, так что такой процесс выводит активный участок из строя. Следовательно, каталитический процесс должен сопровождаться постепенной потерей активности катализатора, что и наблюдается на опыте.

Эта схема была в дальнейшем разработана Рогинским и его школой, распространена на сходные процессы и позволила сделать ряд интересных выводов, оправдавшихся на практике [7]. Выдвинутые ими положения сводятся к отрицанию возможности длительного существования активного состояния адсорбированной молекулы и к трактовке активированной адсорбции как конечного состояния, приводящего молекулу в неактивное состояние.

Если продолжить эту мысль, то мы придем к выводу, что каталитический процесс, к которому применима приведенная выше схема, должен либо совсем прекратится через некоторое время, либо скорость его будет определяться значительно более медленным процессом взаимодействия активированно-адсорбированных молекул. В частности, для системы окись углерода — кислород на двуокиси марганца следовало ожидать, что скорость каталитического процесса будет определяться скоростью окисления катализатора, что, как уже сказано выше, в несколько сот раз меньше скорости реакции на свежем катализаторе.

С целью проверки этих выводов Шурмовской и Брунсом [8] были поставлены опыты, показавшие, что при длительном проведении реакции на одном образце катализатора конечная скорость составляет около $^1/_{10}$ от начальной и, следовательно, в несколько десятков раз больше ожидавшейся. На таком стабилизованном катализаторе реакция протекает по тем же законам, что и на свежем, т. е. по первому порядку по окиси углерода и по нулевому — по кислороду.

Специально поставленные опыты по стадийному катализу на катализаторе, доведенном до устойчивого состояния, показали, что скорость поглощения кислорода во много раз больше скорости его снятия окисью углерода, которая, в свою очередь, совпадает со скоростью суммарного каталитического процесса.

Таким образом, на одном и том же катализаторе можно наблюдать в первый период его работы, сопровождающийся падением активности, протекание процесса через неустойчивое, а после стабилизации через устойчивое состояние активированно-адсорбированных молекул.

II

Чтобы ясно представить себе процессы, сопровождающие переход катализатора из неустойчивого в устойчивое состояние, следует разобрать несколько подробнее причины, вызывающие этот переход.

В литературе очень часто встречаются попытки представить механизм ряда окислительных каталитических реакций как попеременное окисление и восстановление катализатора. Такой механизм выдвигался, например, Нейманом и его сотрудниками для окисления сернистого ангидрида [9] и окиси углерода [10] на окисных катализаторах, причем под попеременным окислением и восстановлением понималось образование определенной новой фазы (окисла и металла или высшего и низшего окислов). Эти представления были подвергнуты основательной критике в работе Вагнера и Хауфе [11]. Названные авторы применили к работающему катализатору те же рассуждения, которые были использованы Лангмюром [12] при кинетической трактовке правила фаз.

Вагнер и Хауфе показали, что, в случае протекания каталитической реакции как попеременного окисления и восстановления металла, один из этих процессов будет превалировать. Процесс неизбежно должен итти на границе раздела двух фаз. Допустим, что протекает каталитическое окисление окиси углерода. Обозначив константу скорости восстановления на единицу поверхности раздела фаз металл — окись через k_1, а константу скорости окисления через k_2, мы будем иметь либо $k_1 P_{CO} > k_2 P_{O_2}$, и реакция будет протекать на металле, либо $k_1 P_{CO} < k P_{O_2}$, и тогда реакция будет итти на окисле.

Таким образом, стационарно работающий катализатор будет состоять из одной фазы. Попеременное же окисление и восстановление при течении каталитического процесса будет ограничиваться только поверхностным слоем. Следовательно, определенная фаза будет устойчива только в определенных пределах соотношения реагирующих компонентов. Правильность этих положений была доказана Боресковым [13] в случае окисления сернистого ангидрида на окислах железа и ванадия.

Развивая дальше взгляды Вагнера и Хауфе, можно сделать некоторые выводы, представляющие интерес для разбираемого нами вопроса. Если в качестве катализатора взять вещество (металл или окись), не устойчивое при соотношении реагирующих компонентов, то наряду с каталитическими процессами будет протекать и реакция взаимодействия катализатора с газовой смесью и переход его в новую устойчивую фазу.

Если реагирующие газы были взяты в неэквивалентном количестве, то по мере протекания процесса их соотношение должно нарушаться, и с некоторого момента устойчивой окажется уже не та фаза, на которой протекала до тех пор реакция, а другая. Следовательно, при проведении реакции в динамических условиях на входе газа может быть одна катализирующая фаза и на выходе другая.

Столь же резкий переход от одной фазы к другой может происходить, если изменять температуру реакции, сохраняя постоянным соотношение между реагирующими газами.

Напишем скорости перехода из одной фазы в другую, как функции температуры:

$$V_1 = k_0' e^{-\frac{E_1}{RT}} P_{O_2} \text{ и } V_2 = k_0'' e^{-\frac{E_2}{RT}} P_{CO}.$$

Если в некоторой области температур $V_1 > V_2$, а в другой области $V_2 > V_1$, то температура, при которой $V_1 = V_2$, определится

$$T = \frac{E_1 - E_2}{R \cdot \ln \frac{k_0 P_{O_2}}{k''_0 P_{CO}}},$$

т. е. переход из обычной фазы в другую должен произойти при одной определенной температуре. Необходимо, конечно, отметить, что подобный переход возможен не при любых значениях k'_0, k''_0, E_1 и E_2 и, следовательно, не для любого процесса.

В цитированных работах Пиза и Тейлора [2] и Ларсона и Смита [3] при синтезе воды на металлической меди авторы отмечают, что падение активности после некоторого периода работы сопровождается резким изменением цвета, указывающим на образование окисной пленки значительной толщины.

Бентон и Белл [14], исследуя окисление окиси углерода на серебре, наблюдали при переходе от газовых смесей, содержащих избыток CO, к газовым смесям, содержащим недостаток CO, увеличение константы скорости в 4 раза. Вероятно, мы имели здесь также случай перехода из металлической фазы в окисную.

Джонес и Тейлор [15], изучая процесс каталитического окисления окиси углерода на металлической меди, показали, что реакция при небольшом отношении $O_2 : CO$ может протекать при 25—40° C неограниченно долгое время. Если же медь подвергнуть действию одного кислорода при той же температуре, то она практически совершенно теряет свою активность. Чтобы вернуть меди ее прежнюю активность, требуется обработка водородом при значительно более высокой температуре (180° C). Последующий пуск той же смеси CO и O_2 снова приводит к устойчивому состоянию каталитического процесса. Очевидно, в данном случае мы имеем опять дело с переходом металлической фазы катализатора в окисную, обладающую значительно меньшей активностью.

Аналогичные явления, надо полагать, наблюдаются и при реакции каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца.

При пуске смеси окиси углерода и кислорода на свежий препарат MnO_2, наряду с чисто каталитическим процессом, протекает восстановление двуокиси в низший окисел (вероятно, Mn_2O_3), обладающий значительно меньшей каталитической активностью, чем исходная двуокись. В этот период механизм каталитического процесса протекает по схеме, предложенной в работах Пиза и Тейлора [2] и Рогинского и Зельдовича [6].

Процесс перехода двуокиси в низший окисел может не распространиться на всю массу катализатора и ограничиться только более или менее глубоким проникновением в глубь отдельных кристалликов MnO_2, подобно тому, как окисление меди и никеля в опытах, приведенных выше—[2] и [3], не сопровождается полным переходом металла в окись. Полнота перехода в новую фазу будет в обоих случаях, естественно, зависеть от длительности протекания процесса и проницаемости вновь образующейся фазы для реагирующего газа. Каталитические же свойства катализатора будут определяться уже образовавшимся новым соединением. Образовавшаяся новая фаза (Mn_2O_3) является теперь устойчивой при тех соотношениях $CO : O_2$, которые применялись при изучении каталитической реакции, и механизм процесса заключается в попеременном окислении и восстановлении поверхности кристалликов Mn_2O_3, как это следует из данных Шурмовской и Брунса [8].

В подтверждение того, что при взаимодействии MnO_2 с окисью углерода процесс не ограничивается одной поверхностью кристалликов двуокиси, можно привести следующие данные. Если обработать свежий

препарат MnO_2 окисью углерода до практически полного прекращения реакции и оставить препарат на некоторое время в вакууме, то при последующем пуске CO опять наблюдается взаимодействие со значительной скоростью. Этот опыт можно повторить несколько раз, причем скорость взаимодействия падает при каждом следующем пуске CO. Эти данные показывают, что после взаимодействия MnO_2 с CO продолжается процесс в твердом теле, который, вероятнее всего, сводится к дифференциации фаз MnO_2 и Mn_2O_3, в результате чего лежащие ниже слои решетки MnO_2 становятся доступными для взаимодействия с CO.

К аналогичным выводам пришли Гернер и Ворд [16], изучая тепловые эффекты при взаимодействии MnO_2 с CO. Они наблюдали выделение тепла длительный срок после того, как реакция между CO и MnO_2 уже закончилась. Авторы обясняют это явление процессом кристаллизации вновь образующихся низших окислов марганца.

Надо полагать, что наблюдавшееся Зельдовичем и Рогинским (6) медленное поглощение кислорода является переходом фазы низшего окисла (Mn_2O_3) обратно в MnO_2.

Явления, аналогичные наблюдаемым при катализе на двуокиси марганца, описаны в работе Эккеля [17], исследовавшего кинетику окисления CO на окиси железа. Реакция протекает, как и на двуокиси марганца, по первому порядку по окиси углерода и по нулевому по кислороду. Проведение реакции в две стадии показывает, что после взаимодействия образца Fe_2O_3 с окисью углерода в последующем процессе окисления его кислородом следует различать два периода, резко отличающиеся между собой по скорости. Скорость восстановления Fe_2O_3 окисью углерода, как следует из данных Эккеля, больше скорости обратного поглощения кислорода (за исключением небольшого количества, поглощаемого в первый момент). Следовательно, для системы $Fe_2O_3 - CO - O_2$, как и для $MnO_2 - CO - O_2$, $k_1P_{CO} > k_2P_{O_2}$, и высший окисел в процессе реакции будет неизбежно переходить в низший. При очень малых отношениях $CO : O_2$, при которых $k_1P_{CO} < k_2P_{O_2}$, будет наблюдаться обратный процесс окисления низшего окисла в процессе реакции в высший, и реакция будет устойчиво протекать на его поверхности. Эккель считает, что при взаимодействии CO с Fe_2O_3 последняя переходит в низший окисел (Fe_3O_4). Надо полагать, что первые количества очень быстро поглощающегося кислорода связываются поверхностью Fe_3O_4, а дальнейшее медленное поглощение обусловлено переходом Fe_3O_4 в Fe_2O_3. Первые количества кислорода поглощаются со скоростью значительно большей, чем скорость каталитического процесса, и, следовательно, вполне его обеспечивают. Последующие количества поглощаются медленнее и не могут обеспечить каталитический процесс.

Мы показали, что в ряде каталитических процессов чисто каталитическая реакция сопровождается химическим переходом катализатора из одного соединения в другое. В период такого перехода повышенная активность катализатора может быть обусловлена неупорядоченными кристаллическими решетками на границе двух фаз. Известны примеры повышенной активности катализатора в период его формирования. Лачинов [18] наблюдал высокую активность железа в процессе его образования при восстановлении магнетита азото-водородной смесью. Хюттиг [19] показал, что окись цинка значительно активнее при ее образовании из карбоната, чем после полной диссоциации последнего.

Если высказанные положения правильны, то естественно, что нельзя провести каталитический процесс в две стадии на катализаторе, претерпевающем переход из одной фазы в другую, так как активность границы раздела будет поддерживаться до тех пор, пока идет превращение одного соединения в другое. Только по окончании этого превращения можно ожидать появления возможности осуществления стадийного катализа.

III

В литературе описаны случаи, когда исследователям не удалось осуществить каталитический процесс в две стадии, — адсорбции одного компонента и последующей реакции со вторым, и в то же время не может быть речи о переходе катализатора в новую фазу. Эти явления следует рассмотреть отдельно. Как уже указывалось в начале этой статьи, Брунс и Аблезова [15] нашли, что водород, адсорбированный платиновой чернью, не гидрирует этилен, а Елович и Жаброва [20] показали, что этилен, адсорбированный никелем, не реагирует затем с водородом. В обоих случаях, если на катализатор дать смесь этилена и водорода, реакция гидрирования протекает нормально.

В работе Эккеля [21] было показано, что при последовательном проведении реакции гидрирования на одном и том же образце никеля его активность падает до определенного предела, после чего устанавливается уже не меняющаяся от опыта к опыту постоянная скорость реакции. Если катализатор затем подвергнуть откачке в вакууме при 100° С, то восстанавливается первоначальная активность. Автор объясняет это явление блокировкой (отравлением) части поверхности адсорбированным этиленом, легко удаляющимся при тренировке в вакууме. Однако эта блокировка наступает не сразу, и участки никеля, под конец выходящие из строя, некоторое время катализируют реакцию гидрирования. Если на катализатор, насыщенный этиленом, пустить смесь $C_2H_4+H_2$, то реакция гидрирования протекает, как показали опыты Еловича и Жабровой [20], нормально. Следовательно, блакировка, вследствие адсорбции этилена, выводит из строя только часть очень активных в адсорбционном отношении участков катализатора, а остающиеся функционируют нормально и обеспечивают активность стационарно работающего катализатора.

Таким образом, явления, наблюдаемые при гидрировании этилена на металлической поверхности, хорошо объясняются наличием двух типов участков, из которых первые функционируют только некоторый период и постепенно выходят из строя в процессе реакции, а вторые продолжают функционировать нормально и обеспечивают постоянную активность катализатора. На первых, следовательно, нельзя осуществить стадийный катализ, и к ним вполне приложима схема промежуточных адсорбционных состояний, выдвигаемая школой Рогинского. Вторые, не выходящие из строя при протекании реакции, не способны переводить адсорбированные молекулы в неактивное состояние и, надо думать, позволят осуществить каталитический процесс в две стадии.

Явления, очень сходные с наблюдаемыми при гидрировании этилена, обнаружены нами при окислении молекулярным кислородом некоторых соединений на поверхности активного угля. Из ряда работ [22] известно, что интенсивность адсорбции кислорода на угле в значительной степени зависит от количества поглощенного кислорода. Первые порции адсорбируются необратимо с большим тепловым эффектом. Дальнейшая адсорбция значительно слабее и обратима. Мы обнаружили, что если адсорбировать на угле кислород, а затем впустить реагирующий с ним газ, то реакция протекает только с той частью кислорода, которая легко отдается при откачке в вакууме. Следовательно, активным является только тот кислород, который менее прочно связан с углем, прочно же связанный кислород совершенно нереакционноспособен.

Из приведенных данных видно, что для ряда каталитических процессов можно ожидать осуществления стадийного катализа только после насыщения части поверхности катализатора реагирующим газом.

IV

Из изложенного следует, что каталитический процесс не может быть проведен в две раздельные стадии — адсорбции и последующего взаимодействия адсорбированного соединения в двух случаях: во-первых, если наряду с каталитическим процессом происходит перестройка катализатора с образованием новой фазы; во-вторых, когда часть поверхности катализатора способна настолько сильно связывать один из компонентов реакции, что последний теряет свою реакционную способность. К тому периоду протекания каталитического процесса, который сопровождается перестройкой катализатора или необратимой блокировкой части его поверхности, лучше всего подходит объяснение, выдвинутое Тейлором и Пизом [2], Ларсеном и Смитом [3] и детально развитое затем Рогинским и его школой [6, 7]. По окончании процессов формирования катализатора или блокировки части его поверхности проведение процесса в две стадии становится возможным.

В связи со сказанным нам представляется существенным обратить внимание на возможные серьезные осложнения при сопоставлении свойств катализатора с кинетикой протекающей на нем реакции. Кроме ряда приведенных в этой статье реакций, в процессе протекания которых наблюдается падение активности катализатора, можно привести примеры, когда реакция приводит к активизации катализатора. Так, Темкин и Пыжов [23] показали, что на железном катализаторе, полученном восстановлением окислов железа водородом, протекание реакции синтеза аммиака сопровождается ростом каталитической активности. В очень подробном исследовании Еловича и Розинга [24] было изучено активирующее действие реакции соединения кислорода с водородом на металлическом палладии. Хорошо известен рост активности платиновых сеток при окислении на них аммиака. В недавно появившейся работе Дикинсона [25] обнаружены значительные изменения состава окиси хрома при реакции гидрирования и дегидрирования углеводородов. Таких примеров можно привести еще целый ряд. Они показывают, что во многих каталитических процессах протекание реакции сопровождается установлением определенного динамического равновесия между реагирующими компонентами и твердым катализатором. Последний способен при этом претерпевать не только значительные изменения поверхности, но и, как это было нами показано, состава твердой фазы. Недоучет этих явлений может во многих случаях привести к неверным выводам исследователей, пытающихся установить связь между строением катализатора и его каталитическими свойствами.

Государственный институт
азотной промышленности
Лаборатория катализа
Москва

Поступила
7. V. 1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Döbereiner, Liebig's Annallen, XIV, 10, 1835.
2. R. N. Pease and H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 1637, 1922.
3. A. T. Larson and F. E. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 346, 1926.
4. Р. Бурштейн и П. Каштанов, Журн. физ. химии, 6, 243, 1935.
5. B. Bruns und K. Ablesowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 90, 1934.
6. S. Roginsky und J. Seldowitsch, Acta Physicochimica URSS, 1, 544, 595, 1934.
7. F. Charachorin, S. Elowitz und S. Roginsky, Acta Physicochimica URSS, 3, 503, 1935; S. Elowitz und Roginsky, ibid., 7, 295, 1937; С. Елович и Л. Качур, Журн. общ. химии, 9, 714, 1939; F. Charachorin und S. Elowitz, Acta Physicochimica URSS, 5, 365, 1936; С. Елович и В. Коридорф, Журн. общ. химии, 9, 673, 1939.
8. Н. Шурмовская и Б. Брунс, Журн. физ. химии 14, 1183, 1940; 14, 1189, 1940.
9. B. Neumann und G. Heintke Zeitschr. für Elektrochemie, 43, 246, 1937.
10. B. Neumann, C. Kröger und R. Iwanowsky, Zeitschr. für Elektrochemie, 37, 121, 1931.
11. C. Wagner und K. Hauffe, Zeitschr. für Elektrochemie, 44, 172, 1938.
12. J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 2267, 1916.
13. Г. Боресков, Журн физ. химии, 14, 1337, 1940.
14. A. Bentan and R. Bell, Jour. Amer. Chem. Soc., 56, 501, 1934.
15. K. A. Jones and H. S. Taylor, Journ. Phys. Chem., 27, 623, 1923.
16. W. Garner and T. Ward., Jour. Chem. Soc. (London), 857, 1939.
17. J. Eckell, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 433, 1933.
18. С. Лачинов, Журн. физ. химии, 14, 1260, 1940.
19. G. Hüttig, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 362, 1933.
20. С. Елович и Г. Жаброва, Журн физ. химии, 13, 1761, 1774, 1939.
21. J. Eckell, Zeitschr. für Elektrochemie, 39, 807, 1933.
22. E. A. Blauch and W. Garner, Journ. Chem. Soc. (London), 125, 1288, 1924; F. G. Keyes and M. I. Marchall, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 156, 1927; H. H. Lowry and G. A. Hullett, Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 1408, 1920.
23. М. Темкин и В. Пыжов, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
24. С. Елович и В. Розинг, Проблемы кинетики и катализа, ОНТИ, Химтеоретизд., Ленинград, 1937, стр. 449.
25. E. Dickinson, Trans. Faraday Soc., 40, 70, 1944.

О ПЕРЕХОДНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА ПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С. Я. Пшежецкий

Если гетерогенная каталитическая реакция идет на пористом катализаторе в условиях, когда скорость процесса лимитируется скоростью диффузии внутрь гранулы катализатора, то, как показал Зельдович [1], энергия активации, вычисляемая непосредственно из зависимости скорости реакции от температуры E', не совпадает с действительной энергией активации E, определяющей изменение константы скорости с температурой. Эти величины связаны соотношением

$$E' = \frac{1}{2} E. \tag{1}$$

В цитируемой статье [1] изменение кинетического режима реакции, т. е. переход ее из кинетической во «внутреннюю диффузионную» область*, описывается изломом прямой $\lg W - \frac{1}{T}$, где W — измеряемая скорость реакции. Переход реакции из внутренней диффузионной во внешнюю диффузионную область также характеризуется изломом этой прямой, которая во внешней диффузионной области становится параллельной оси температур, как это изображено на рис. 1 статьи [1].

В цитируемой статье имеется замечание о том, что в действительности должны иметь место не резкие изломы, а плавные переходы между участками прямых $\lg W - \frac{1}{T}$, которые, очевидно, должны отвечать переходным кинетическим режимам.

Можно было предположить, что эти переходные режимы играют небольшую роль, и, таким образом, явления могут быть удовлетворительно переданы вышеизложенной простой картиной. Однако наблюдающийся при диффузионной кинетике на пористых катализаторах характер зависимости $\lg W - \frac{1}{T}$ указывает на заметную протяженность интервалов температуры, соответствующих этим переходным режимам.

Действительно, как было показано автором и Р. Рубинштейном [2], «внутренняя переходная область» (т. е. переходный режим между кинетической и внутренней диффузионной областью), должна растягиваться на сравнительно широкий интервал значений кинетических параметров.

Этого же, очевидно, следует ожидать и для «внешней переходной области» (т. е. переходного режима между внутренней и внешней диффузионной областью). Эти переходные режимы не описываются соотношениями, полученными в цитированной работе [1].

Поскольку с наложением диффузионных явлений на кинетику каталитических реакций, идущих на пористых катализаторах, приходится

* Соответствующий термин статьи [1]—«переходная область».

часто сталкиваться при трактовке процессов, происходящих в реальных системах, представляется небесполезным уточнить описание явлений в отношении указанных переходных режимов.

1. Внутренняя переходная область

Существование внутренней переходной области естественным образом вытекает из решения внутренней диффузионной задачи.

В целях упрощения проведем рассмотрение на примере реакции, скорость которой в кинетической области $\omega = kC$, т. е. реакции первого порядка (здесь k — константа скорости гранулы и C — концентрация реагирующего вещества, ω отнесено к единице объема).

При стационарном процессе в грануле, имеющей сферическую форму, должно выполняться уравнение

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(Cr)}{dr^2} = \frac{k}{D}C, \tag{2}$$

где D — средний коэффициент диффузии внутри гранулы*, r — расстояние от центра гранулы. Краевое условие: при $r = l$ $C = C^{\text{п}}$ (l — радиус гранулы).

Решением уравнения (2) является

$$C(r) = C^{\text{п}}\frac{l}{r}\frac{\operatorname{sh} r\sqrt{\frac{k}{D}}}{\operatorname{sh} l\sqrt{\frac{k}{D}}}. \tag{3}$$

Так как наблюдаемая скорость процесса равна скорости диффузии через внешнюю поверхность гранулы, т. е.

$$W = 4\pi l^2 D\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=l}, \tag{4}$$

то из (3) и (4) получим

$$W = 4\pi l^2\sqrt{kD}\left(\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}}\right)C^{\text{п}}. \tag{5}$$

Уравнение (5) выражает наблюдаемую скорость реакции в переходной области между кинетической и внутренней диффузионной.

Переход к тому или другому предельному кинетическому режиму определяется величиной безразмерного параметра $l\sqrt{\frac{k}{D}}$. Для данной реакции и гранул одного и того же размера этот переход будет, очевидно, зависеть только от температуры.

При некотором значении температуры, когда параметр $l\sqrt{\frac{k}{D}}$ становится равным нескольким единицам, $\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} \approx 1$. Пренебрежение

* Допущения, соответствующие описанию явления уравнением вида $D\nabla^2 C = f(C)$, рассмотрены в статье [3].

величиной $\frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}}$ в сравнении с единицей приводит к уравнению

$$W = 4\pi l^2 \sqrt{kD}\, C^{\text{п}}. \tag{6}$$

Уравнение (6) отвечает предельному случаю внутренней диффузионной области и эквивалентно соотношению, полученному Зельдовичем [1]. При относительно низких температурах, когда $l\sqrt{\frac{k}{D}} \ll 1$, разложение функции, стоящей в скобках в уравнении (5), в ряд и пренебрежение величинами высшего порядка малости дает

$$\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}} \approx \frac{1}{3} l\sqrt{\frac{k}{D}}, \tag{7}$$

откуда

$$W = \frac{4}{3}\pi l^3 k C^{\text{п}}, \tag{8}$$

т. е. мы получаем противоположный предельный случай — кинетическую область.

Из изложенного следует, что внутренняя переходная область отвечает изменению параметра $l\sqrt{\frac{k}{D}}$ в несколько раз.

Исходя из этого, можно оценить величины температурного интервала, в котором имеет место рассматриваемый переходный режим.

Примем, в соответствии с изложенным, что отношение двух значений параметра $l\sqrt{\frac{k}{D}}$ при температурах T_1 и T_2, ограничивающих температурный интервал переходной области, имеет минимальную величину, равную, например, 5. Тогда

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \approx \frac{6}{E}. \tag{9}$$

Пусть переходная область начинается при температурах T_1 порядка 500—700° К. Тогда для реакции, энергия активации которой равна, например, 30 000 кал, из соотношения (9) получим, что верхняя температурная граница переходной области T_2 будет лежать соответственно на 50—80° выше, т. е. переходная область растягивается на несколько десятков градусов. Приведенная оценка, очевидно, дает минимальные размеры переходной области, поскольку принято предельно малое отношение между значениями параметра $l\sqrt{\frac{k}{D}}$, которое может считаться еще допустимым.

Соотношение между вычисляемой (E') и действительной (E) энергиями активации во внутренней переходной области вытекает очевидным образом из изложенного.

Дифференцируя по температуре

$$\lg\frac{W}{C} = \lg\left[4\pi l^2\sqrt{kD}\left(\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}}\right)\right],$$

получим:

$$E' = \frac{1}{2}E + RT^2 \frac{d\ln\left(\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}}\right)}{dT}. \qquad (10)$$

В случае $l\sqrt{\frac{k}{D}} \gg 1$ уравнение (10) переходит в уравнение (1). При $l\sqrt{\frac{k}{D}} \ll 1$, подставляя (7) в уравнение (10), получим $E' = E$.

Таким образом, при торможении реакции диффузией внутрь гранулы кажущаяся энергия активации может изменяться от $\frac{1}{2}E$ до E.

2. Внешняя переходная область

Для внешней переходной области (т. е. кинетического режима, переходного между режимами внешней и внутренней диффузии) будут существовать, очевидно, сходные зависимости.

Скорость переноса вещества из газового объема к внешней поверхности гранулы, как известно, может быть описана с помощью выражения

$$W = V\frac{dC^{об}}{dt} = 4\pi l^2 \beta V (C^{об} - C^{п}). \qquad (11)$$

Здесь $C^{об}$ и $C^{п}$ — концентрации в объеме и на поверхности гранулы соответственно, V — объем газового пространства, приходящегося на одну гранулу *, β — коэффициент переноса, зависящий от коэффициента диффузии, длины пути и гидродинамического режима в объеме, отнесенный к единице поверхности. Ограничиваясь попрежнему случаем реакции первого порядка, получим для рассматриваемого переходного режима равенство *

$$V\beta (C^{об} - C^{п}) = \sqrt{kD}\, C^{п}. \qquad (12)$$

Из уравнения (12) можно получить зависимость наблюдаемой скорости реакции от концентрации в объеме $C^{об}$ (например, аналогично тому, как это было сделано Франк-Каменецким [4] при рассмотрении переходной области между внешней диффузионной и кинетической для случая массивного катализатора):

$$W = V\frac{dC^{об}}{dt} = \frac{4\pi l^2 V}{\frac{1}{\frac{1}{V}\sqrt{kD}} + \frac{1}{\beta}} C^{об}. \qquad (13)$$

При $\beta \ll \frac{1}{V}\sqrt{kD}$ уравнение (13) переходит в уравнение (11), а при $\beta \gg \frac{1}{V}\sqrt{kD}$ — в уравнение (6). (В этом предельном случае $C^{об} \approx C^{п}$.)

* Величина V порядка l^3.

Из (13) следует

$$E' = \frac{1}{2} E - RT^2 \frac{d \ln \left(1 + \frac{\sqrt{kD}}{V\beta}\right)}{dT}. \tag{14}$$

При высоких температурах (или малых β) $\frac{\sqrt{kD}}{V\beta} \gg 1$. Пренебрегая единицей в сравнении с этой величиной, получим

$$\frac{d \ln \left(1 + \frac{\sqrt{kD}}{V\beta}\right)}{dT} \approx \frac{E}{2RT^2}, \tag{15}$$

откуда $E' = 0$, что имеет место в предельном случае внешней диффузионной области *. При менее высоких температурах (или больших β) $\frac{\sqrt{kD}}{V\beta} \ll 1$; пренебрегая этой величиной в сравнении с единицей, получаем равенство (1), отвечающее предельному случаю внутренней диффузионной области.

Таким образом, во внешней переходной области непосредственно вычисляемая энергия активации E' может иметь все значения от 0 до $\frac{1}{2} E$.

Внешняя переходная область растягивается по меньшей мере на один порядок величины безразмерного параметра $\frac{\sqrt{kD}}{V\beta}$. Таким образом, протяженность внешней переходной области, очевидно, имеет тот же порядок величины, что и внутренней диффузионной области. Первая будет лишь несколько более растянута благодаря зависимости β от температуры.

Величина внешней переходной области может быть приближенно оценена для реакций с известной кинетикой так же, как это сделано выше для внутренней переходной области.

Из уравнений (5) и (11) мы получаем выражение для скорости реакции, охватывающее всю область перехода от кинетического к внешнедиффузионному режиму:

$$W = \frac{4\pi l^2 V C^{\text{об}}}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\frac{1}{V}\sqrt{kD}\left(\operatorname{cth} l\sqrt{\frac{k}{D}} - \frac{1}{l\sqrt{\frac{k}{D}}}\right)}}. \tag{16}$$

График $\lg W - \frac{1}{T}$, отвечающий уравнению (16), должен, очевидно, иметь вид, изображенный на рис. 1.

Условные температурные границы предельных и переходных областей могут быть приблизительно намечены так, как это, например, показано на рис. 1.

Из приведенных соотношений легко найти критерий, определяющий возможность существования внутренней диффузионной области, описы-

* В предположении независимости $\frac{\sqrt{D}}{\beta}$ от температуры.

ваемой уравнением (6). Последнее, как было показано, является предельным случаем уравнения (5), осуществляющимся при значениях безразмерного параметра $l\sqrt{\frac{k}{D}} \gg 1$. С другой стороны, уравнение (6) является предельным случаем уравнения (13), отвечающим значению безразмерного параметра $\frac{\sqrt{kD}}{V\beta} \ll 1$.

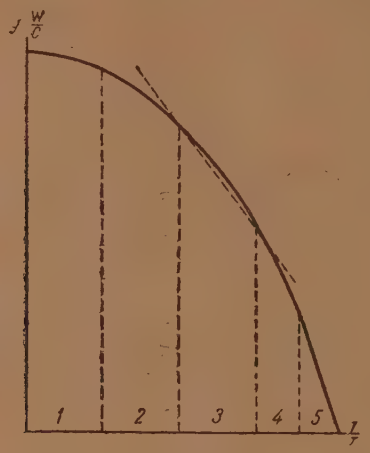


Рис. 1

1 — внешняя диффузионная область; $E' \approx 0$.

2 — внешняя переходная область; $0 < E' < \frac{E}{2}$

3 — внутренняя диффузионная область; $E' = \frac{E}{2}$

4 — внутренняя переходная область; $\frac{E}{2} < E' < E$

5 — кинетическая область; $E' = E$

Сочетая оба эти критерия, мы получаем условие существования внутренней диффузионной области

$$\frac{D}{l} \ll \beta V. \tag{17}$$

Из неравенства (17) следует, что внутренняя диффузионная область будет существовать в двух случаях:

1) Если поры гранулы имеют диаметр больший, чем длина свободного пробега молекулы (т. е. в порах имеет место молекулярная диффузия), то только при турбулентном режиме во внешней среде (например, быстрое обтекание гранулы потоком газа), при котором $\beta \gg D_{мол}$.

2) Если диаметр пор меньше длины свободного пробега молекулы, т. е. при кнудсеновском механизме диффузии в порах, при котором $D_{кн} \ll D_{мол}$.

В иных случаях условие (17), очевидно, не будет выполняться, и внутренняя диффузионная область вообще не будет существовать. С изменением температуры будет осуществляться непрерывный переход от кинетического к внешне-диффузионному режиму, т. е. будет существовать только переходный режим, характеризующийся непрерывным изменением вычисляемой энергии активации от 0 до E.

Как уже отмечалось, наблюдаемые в некоторых случаях зависимости, указывают на заметную протяженность переходных областей.

Так, зависимости $\lg W - \frac{1}{T}$, приведенные на рис. 9 и 10, работы Ройтера и Русова [5], изучавших кинетику окисления ацетилена кислородом воздуха на активной двуокиси марганца, в действительности отвечают плавным кривым. Протяженность внутренней переходной области, как это видно из графиков, имеет величину порядка 40—50° (начиная от 430° K). Заметная протяженность переходных областей отчетливо видна на кривых $\lg W - \frac{1}{T}$, полученных Лавровым [6] при изучении кинетики окисления угля. Найденные в этой работе кажущиеся значения энергии активации лежат в пределах 3000 ÷ 24 000 кал. Как видно из кривых, приведенных на рис. 14 цитируемой статьи, внешняя переходная область охватывает интервал температур приблизительно в 80—90°, а внутренняя — около 40—50°.

Обе переходные области составляют около трети величины температурного интервала в 350°, в котором в этой работе был наблюден переход от кинетической до внешней диффузионной области. Таким образом, наблюдаемые размеры переходных областей по порядку величины соответствуют их размерам, вытекающим из приведенных выше общих соотношений. Температурные границы предельных областей, установленные в работе [5], также находятся в соответствии с приведенными здесь критериями.

ВЫВОДЫ

1. Переходные кинетические режимы, возникающие при течении гетерогенных каталитических реакций на пористых катализаторах, в условиях, когда скорость диффузии реагирующих веществ соизмерима со скоростью реакции, могут растягиваться на несколько десятков градусов, что в некоторых случаях может соответствовать значительной части интервала температур, в котором происходит переход реакции между предельными режимами: кинетической и внешней диффузионной областью.

2. Благодаря существованию этих переходных режимов зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от температуры соответствует плавной кривой, переходящей в прямую в предельном случае кинетической области; при этом могут наблюдаться любые значения энергии активации, лежащие в пределах от 0 до E.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Зельдович, Журн. физ. химии, 13, 163, 1939.
2. С. Пшежецкий и Р. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 20, 1421, 1946.
3. С. Пшежецкий и Р. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 20, 1128, 1946.
4. Д. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 13, 756, 1939.
5. В. Ройтер и М. Русов, Журн. физ. химии, 17, 87, 1943.
6. Н. Лавров, Изв. Акад. Наук СССР, ОТН, № 8, 83, 1940.

КИНЕТИКА ВЫГОРАНИЯ УГЛЕРОДА ИЗ СТАЛЬНОЙ ВАННЫ

Л. А. Шварцман, А. М. Самарин и М. И. Темкин

В литературе имеется ограниченное число работ, посвященных кинетике металлургических реакций. Часть этих работ рассматривает этот вопрос теоретически, экспериментальные же исследования проведены главным образом в заводских условиях и не могут претендовать на точность. Это относится, частности, и к основному процессу, совершающемуся в сталеплавильной печи, а именно к удалению углерода, растворенного в жидком железе.

Де-Луази [1] считает, что химическая реакция между углеродом и закисью железа, растворенными в жидком железе, протекает мгновенно и скорость всего процесса определяется скоростью диффузии углерода к границе шлак — металл. Он показал, что содержание углерода в мартеновской ванне изменяется со временем по уравнению первого порядка.

Шенк [2] и Агеев [3] предположили, что в условиях стальной ванны диффузия углерода и закиси железа совершается очень быстро и скорость процесса лимитируется скоростью самой химической реакции. Фейльд [4] и Джетти [5] также считают, что скорость химической реакции существенно влияет на скорость суммарного процесса.

Левин [6] считая, подобно Де-Луази, что скорость обезуглероживания определяется не химической реакцией, а физическими факторами, принимает, однако, что реакция идет не на поверхности раздела шлак — металл, а в массе металла. Используя данные Кербера и Ольсена [7], он подчеркнул важное значение процесса возникновения и роста газовых пузырей. Сходные представления развиты в недавно вышедшей в США книге „Basic Open Hearth Steelmaking“ [8]. В главе, написанной Ларсеном, содержится объяснение хода процессов в мартеновской печи, сущность которых сводится к следующему. Равновесие между углеродом и кислородом в расплавленном металле и растворенной в металле окисью углерода устанавливается практически мгновенно, однако выделение окиси углерода затруднено и происходит путем образования пузырьков газа на дне печи и их роста при всплывании. Таким образом, реакция протекает у поверхности пузырьков газа.

Представляло интерес экспериментально изучить реакцию выгорания углерода в наиболее простых условиях, а именно в отсутствии шлака и при интенсивном перемешивании расплавленного металла. Результаты опытов излагаются ниже.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось в 7-килограммовой индукционной печи и частично в маленькой лабораторной индукционной печи емкостью до 50 г.

В опытах, проводившихся в 7-килограммовой печи, применялся основной магнезитовый тигель, а в опытах на малой печи — корундизовые тигли. В качестве шихты использовалось железо армко, к которому добавлялось определенное количество чистого электродного угля. После того как металл полностью расплавлялся, производились измерения температуры при помощи Pt - Pt/Rh термопары, погружаемой в металл и защищенной кварцевым чехлом. Регулируя мощность, подаваемую к печи, удавалось поддерживать приблизительно постоянную температуру. В ряде плавок колебания температуры не превышали $\pm 10°$.

Пробы металла из печи брались через определенные промежутки времени намораживанием на толстый железный стержень. Сразу после извлечения пробы из печи она закаливалась погружением в воду, после чего проба легко отбивалась от стержня. Содержание углерода в пробах определялось, как обычно, методом сожжения. Момент взятия первой пробы принимался за начало отсчета времени. Таким образом, скорость выгорания углерода определялась по измерению во времени его содержания в металле. Шлак, образовавшийся в небольших количествах в ходе плавки, непрерывно удалялся с поверхности металла при помощи намораживания на железный стержень.

Непосредственное наблюдение показывает, что в ходе реакции почти не происходит образования пузырьков в массе металла, поверхность металла в течение значительного времени остается зеркально-гладкой. Отсюда вытекает, что в условиях наших опытов реакция протекает у поверхности соприкосновения металла с воздухом и, очевидно, должна сопровождаться процессом переноса углерода из массы металла к поверхности. Благодаря действию переменного магнитного поля металл непрерывно интенсивно перемешивался, поэтому можно считать, что концентрация углерода c была одинакова по всей массе металла, за исключением тонкого слоя, примыкающего к границе с воздухом.

Обозначая концентрацию углерода в зоне реакции через c_s, мы можем написать для скорости удаления углерода

$$-\frac{dc}{dt}=k(c-c_s), \tag{1}$$

поскольку она должна равняться скорости диффузии углерода в зону реакции.

Принимая, что константа скорости химической реакции весьма велика, мы можем считать концентрацию углерода в зоне реакции близкой к нулю и заменить уравнение (1) следующим:

$$-\frac{dc}{dt}=kc, \tag{2}$$

формально совпадающим с уравнением мономолекулярной реакции. Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}. \tag{3}$$

В табл. 1, 2 и 3 представлены результаты трех плавок, проведенных при температуре около 1600° С, и величины k, вычисленные по уравнению (3).

Таблица 1

Температура 1600° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k\cdot10^3$
0	2,02	—
24	1,70	1,34
48	1,61	0,90
72	1,48	0,81
102	1,32	0,79
128	1,23	0,73
158	1,06	0,78
192	1,00	0,70

Средн. $k = 0{,}86\cdot10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 2

Температура 1600° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k\cdot10^3$
0	1,72	—
32	1,56	0,85
40	1,36	1,10
60	1,33	0,81
79	1,25	0,78
104	1,00	0,99

Средн. $k = 0{,}90\cdot10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Из рассмотрения указанных таблиц можно сделать вывод о воспроизводимости результатов и удовлетворительном постоянстве величины k.

Таблица 3

Температура 1600° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	1,45	—
20	1,33	0,81
40	1,24	0,74
60	1,13	0,79
80	1,04	0,79
100	0,93	0,84
120	0,84	0,86
140	0,70	0,99
157	0,68	0,91

Средн. $k = 0{,}83 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 4

Температура 1650° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	1,41	—
14	1,34	0,62
80	1,22	0,30
45	1,10	1,04
59	1,00	1,10

Средн. $k = 0{,}90 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Известно, что температурная зависимость скорости химической реакции значительно сильнее, чем у диффузионных процессов. Поэтому для проверки предположения о диффузионном характере кинетики были предприняты измерения скорости выгорания углерода при различных температурах.

Результаты двух плавок при температуре около 1650° С представлены в табл. 4 и 5. Таблица 6 представляет результаты плавки, проведенной при значительно более низкой температуре: более двух третей времени этой плавки температура хорошо держалась около 1520° С и только в конце плавки на короткое время поднялось до 1560°. Средние значения констант, полученных из шести плавок, сведены в табл. 7. Приведенные в этой таблице данные показывают, что скорость реакции выгорания углерода в наших условиях в пределах точности опытов не зависит от температуры. Из представлений, приводящих к уравнению (2), следует, что величина k должна быть пропорциональна отношению поверхности границы металла с воздухом к объему метал-

Таблица 5

Температура 1650° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	2,05	—
15	1,88	1,08
30	1,84	0,68
45	1,75	0,66
75	1,56	0,69
91	1,45	0,66
123	1,38	0,61

Средн. $k = 0{,}74 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 6

Температура 1520° С

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	2,30	—
44	1,74	1,19
72	1,69	0,78
117	1,42	0,78
147	1,39	0,64
185	1,14	0,72
222	0,98	0,73
257	0,88	0,70
277	0,82	0,54
297	0,74	0,73

Средн. $k = 0{,}75 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 7

° С	Средн. $k \cdot 10^3$
1520	0,75
1600	0,86
1600	0,90
1600	0,83
1650	0,90
1650	0,74

ла, при условии постоянства интенсивности перемешивания. С целью проверки этого вывода были проведены плавки с различными количествами металла. Следует, однако, указать, что при уменьшении веса металла в тигле индукционной печи характер его движения существенным образом меняется. С понижением уровня ванны относительно верхнего витка индуктора увеличивается плотность магнитных силовых линий, проходящих через металл, и вследствие этого его движение усиливается, приобретая неравномерный характер. Поэтому полученные в этих опытах результаты по точности и воспроизводимости уступают приведенным выше. Принимая во внимание слабую зависимость константы скорости от температуры, мы в дальнейшем не производили измерения температуры и не стремились поддерживать ее постоянной. В табл. 8 и 9 представлены результаты плавок, в которых вес металла соответственно составлял 4 и 5,3 кг.

Таблица 8

Вес металла 4 кг

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	0,93	—
42	0,53	2,52
64	0,33	3,04
84	0,10	5,00

Средн. $k = 3{,}48 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 9

Вес металла 5,3 кг

Время в минутах от взятия первой пробы	% С в металле	$k \cdot 10^3$
0	0,72	—
20	0,57	2,17
40	0,40	2,78

Средн. $k = 2{,}47 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Средние значения констант скорости для плавок, содержащих 4, 5,3 и 7,0 кг, соответственно равны $3{,}48 \cdot 10^{-3}$, $2{,}48 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}82 \cdot 10^{-3}$.

Поверхность металла, благодаря цилиндрической форме тигля, оставалась постоянной и равнялась 70 см².

Мы видим, что k, действительно, возрастает при уменьшении объема металла, однако зависимость не отвечает простой обратной пропорциональности, что может быть объяснено увеличением интенсивности перемешивания при уменьшении количества металла. Отметим, что отношение объема металла к поверхности его соприкосновения с дном и стенками, благодаря цилиндрической форме тигля, изменяется лишь незначительно; при весе металла в 4 кг отношение его объема к поверхности футеровки тигля составляло 1,8, а при 7 кг — 2,0. С целью подтверждения вывода о том, что скорость реакции зависит от отношения поверхности соприкосновения с воздухом к объему металла, нами было произведено измерение скорости реакции в маленьком тигле с количеством металла около 30 — 35 г в лабораторной индукционной печи. Поверхность соприкосновения металла с воздухом составляла около 3,5 см² *. Так как отбор проб из такого маленького тигля невозмо-

* Так как тигли во время опытов трескались, фактическая поверхность была больше, но ее трудно определить. Вытекание металла предотвращалось тем, что тигель, содержащий металл, помещался в больший тигель, заполненный магнезией.

жен, мы проводили опыты, выдерживая в расплавленном состоянии одинаковые навески исходного синтетического чугуна втечение различных промежутков времени, и анализировали металл по окончании опыта.

Результаты опытов показывают, что и в этом случае соблюдается уравнение (2), причем константа скорости весьма сильно возрастает. В табл. 10 приведены результаты подобных опытов.

Таблица 10

Время в минутах от взятия первой пробы	% C в металле	$k \cdot 10^3$
0	1,54	—
3	0,93	31,7
7	0,47	31,7
21	0,10	26,0

Средн. $k = 30 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

Таблица 11

Бессемеровская операция 3002 Нижне-Салдинского завода

Время в минутах от взятия первой пробы	% C в металле	$k \cdot 10^3$
0	2,50	—
6	1,70	24,3
9	1,05	28,1
12	0,55	31,7
14,5	0,25	29,5

Средн. $k = 29{,}2 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

При постоянной интенсивности перемешивания величина k должна быть пропорциональна отношению $\frac{s}{m}$, где s — поверхность соприкосновения с воздухом, m — масса металла; другими словами, величина $\frac{km}{s}$ должна быть постоянной. Из опытов с большим тиглем мы получаем значения $\frac{km}{s}$: 0,08; 0,18; 0,20 $\frac{г}{см^2\ мин.}$ для навесок 7; 5,3 и 4 кг соответственно. Опыты с малым тиглем дают $\frac{km}{s} = 0{,}28\ \frac{г}{см^2\ мин.}$, т. е. величину, близкую к полученным в большом тигле, хотя отношение $\frac{s}{m}$ изменилось примерно в 10 раз. Таким образом, при большом изменении отношения $\frac{s}{m}$ обусловленный этим эффект отчетливо выступает наряду с эффектом изменения интенсивности перемешивания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение (2) формально совпадает с уравнением Де-Луази [1]. Однако при сопоставлении изложенных выше результатов с результатами этого автора следует учесть, что расчеты Де-Луази относились к мартеновскому процессу.

Как указывалось выше, предположение о том, что реакция в мартеновской печи локализована у границы шлак — металл, оспаривалось рядом авторов и не является общепризнанным.

В нашем случае затрудненность образования зародышевых пузырьков приводила к тому, что в массе металла реакция ограничивалась установлением равновесия между растворенными в металле углеродом, кислородом и окисью углерода, причем, так как растворимость окиси углерода в железе мала, лишь незначительная часть углерода вступала в реакцию. Выделение последней из пересыщенного раствора в

металле осуществлялось на границе металл — воздух. Тем самым создавалась возможность протекания реакции у этой границы.

Условия проведения реакции обезуглероживания стали в описанных выше опытах более близки к условиям бессемеровского, чем к условиям мартеновского процесса.

Следует ожидать, что, увеличивая отношение поверхности раздела газовая фаза — металл к объему последнего путем более интенсивного дутья, можно провести процесс удаления углерода весьма быстро.

Мы рассмотрели некоторые данные по бессемеровскому процессу, приведенные в книге Карнаухова [9]. Можно сделать вывод о том, что и в этом случае остается справедливым уравнение (2). В табл. 11 приведены результаты исследования Грум-Гржимайло, которые являются наиболее удачными в смысле подчинения уравнению (2).

Естественно, что величина константы скорости в случае бессемеровского процесса должна быть больше, так как благодаря вдуванию воздуха увеличивается поверхность соприкосновения металла с газовой фазой. Действительно, как видно из табл. 11, $k = 29{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Интересно, что эта величина почти совпадает с полученной нами в маленьком тигле ($30 \cdot 10^{-3}$, см. табл. 10). Это указывает, что условия протекания процесса в очень маленькой порции металла в высокочастотной печи аналогичны условиям в бессемере.

Данные проведенных опытов, а также цитированные данные, относящиеся к бессемеровскому процессу, показывают, что в мартеновском процессе, длящемся часами, скорость химической реакции между углеродом и кислородом, в противоположность взглядам Шенка и других цитированных выше авторов, не имеет значения для скорости процесса. Последняя определяется физическими факторами.

В заключение авторы выражают благодарность Е. С. Казаковой за ценную помощь в проведении экспериментов.

ВЫВОДЫ

Исследована скорость выгорания углерода из расплавленной стали в тигле индукционной печи при соприкосновении поверхности металла с воздухом. Показано, что скорость процесса в этих условиях определяется скоростью диффузии углерода к поверхности металла. Сопоставление наблюденных скоростей выгорания со скоростью мартеновского процесса показывает, что последняя определяется физическими факторами.

Московский институт стали
Москва

Поступила
6. XII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. De Loisi, Rev. de Métallurgie, 7, 369, 1926.
2. H. Schenk, Riess und Brügemann, Ztschr. f. Elektroch., 38, 1932.
3. Агеев, Металлург, 2, 1940.
4. Field, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 90, 23, 1930.
5. Jetty, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 95, 80, 1931.
6. Левин, Теория и практика металлургии, 1, 38, 1940.
7. Körber und Oelsen, Mit. K. W. Inst. f. Eisenforsch., 17, 39, 1935.
8. Basic Open Hearth Steelmaking. Physical Chemistry of Steelmaking Committee, New York, 1944.
9. Карнаухов, Металлургия стали, ч. 1, 1934.

ПОТЕНЦИАЛЫ ПАДАЮЩИХ КАПЕЛЬ

И. Багоцкая и А. Фрумкин

По теории, развитой Фрумкиным и Левичем [1,2], скорость падения капли ртути с радиусом a в вязкой среде должна зависеть от электропроводности среды и заряда капли согласно соотношению:

$$U=\frac{2}{g}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}{2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}, \tag{1}$$

где μ и μ' — вязкости среды и ртути, ε — заряд единицы поверхности ртути, $\varkappa$ — электропроводность среды, ρ' и ρ — плотности среды и ртути, g — ускорение силы тяжести. Зависимость эта проистекает из влияния заряда на тангенциальное движение поверхности. При тангенциальном движении происходит увлечение зарядов двойного слоя, плотность которого уменьшается у передней части и возрастает у задней, вследствие чего возникает разность потенциалов между передним и задним концом капли, тормозящая тангенциальное движение. Эта разность потенциалов непрерывно выравнивается благодаря электропроводности среды. Зависимость между скоростью тангенциального движения поверхности у экватора капли V и скоростью падения U определяется соотношением:

$$V=\frac{1}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}=\frac{3U\mu}{2\,(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \tag{2}$$

Появление члена $\varepsilon^2\varkappa^{-1}$ в знаменателе выражает указанный эффект торможения электрическим полем. При $\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\gg\mu+\mu'$ $V\sim 0$ и $U=U_s$, где U_s — скорость падения по формуле Стокса, т. е. капля падает как твердая. При $\varepsilon=0$ V достигает максимального значения, равного $\frac{U\mu}{2\,(\mu+\mu')}$, и $U=U_s\,\frac{3\mu+3\mu'}{2\mu+3\mu'}$. Теория предполагает, что каплю можно рассматривать как идеально поляризуемую, т. е. что на поверхности ее не может происходить ни образования, ни разряда ионов и что возникающие вследствие движения изменения в распределении зарядов относительно малы. Вытекающая из этой теории зависимость $\frac{U}{U_s}$ от ε и $\varkappa$ была подтверждена нами на опыте [3]. Теория позволяет также определить величину поля, возникающего в жидкости при падении капли, из значений U, ε и $\varkappa$. Соответствующие математические выражения были даны в работах Фрумкина и Левича [1,2]. Мы здесь придадим им несколько иную форму, которая позволяет нагляднее представить их физический смысл. Распределение потенциала φ в среде, в которой происходит падение капли с радиусом a, выражается формулой [1]:

$$\varphi=\frac{\varepsilon\,(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa\,(2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}\,\frac{\cos\theta}{r^2}, \tag{3}$$

где r — расстояние от центра капли и θ — угол между радиусом-вектором и направлением падения. При этом величина φ на большом расстоянии от капли полагается равной нулю. Внутри капли из-за металлической проводимости $\varphi_i = \text{const}$. Согласно (1) и (2), уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$\varphi = \frac{\varepsilon V a^2}{\varkappa} \frac{\cos\theta}{r^2}. \tag{4}$$

У поверхности капли

$$\varphi_a = \frac{\varepsilon V}{\varkappa} \cos\theta. \tag{5}$$

Уравнение (4) выражает поле диполя, который находится в центре капли и момент которого, направленный вертикально положительным концом вниз, равен

$$M = \frac{K a^2 V \varepsilon}{\varkappa}, \tag{6}$$

где K — диэлектрическая постоянная среды. Величина этого дипольного момента M, полученная таким образом из выведенных ранее уравнений электрического поля капли, может быть найдена и из следующих элементарных соображений, если только принять, что зависимость тангенциальной скорости от угла θ выражается сотношением

$$V_\theta = V \sin\theta$$

и что электрическое поле в жидкости можно рассматривать как поле вертикального диполя, т. е. что

$$\varphi = \frac{M \cos\theta}{K r^2}.$$

Найдем сначала, как возрастал бы дипольный момент капли в единицу времени благодаря конвективному переносу зарядов, если бы не происходило выравнивания возникающих разностей потенциалов из-за электропроводности среды. Через сечение поверхности капли, определяемое условием $\theta = \text{const}$, проходит в единицу времени количество электричества, равное

$$2\pi a \sin\theta V_\theta \varepsilon = 2\pi a V \sin^2\theta \varepsilon,$$

во внутренней обкладке двойного слоя и такое же количество с обратным знаком во внешней обкладке. В шаровом слое, ограниченном значениями углов θ и $\theta + d\theta$, количество зарядов двойного электрического слоя в единицу времени увеличивается, следовательно, на

$$-\frac{\partial}{\partial\theta}(2\pi a V \varepsilon \sin^2\theta)\, d\theta = -4\pi a V \varepsilon \sin\theta \cos\theta d\theta. \tag{7}$$

Вследствие наличия падения потенциала в растворе наряду с зарядами двойного слоя на поверхности капли имеется и некоторое число свободных зарядов. Обозначим плотность их через ε'. Между ε' и $\Delta\varepsilon$, благодаря отклонению плотности зарядов двойного слоя от ее среднего равновесного значения, существует простое соотношение. Действительно,

$$\varepsilon = C(\varphi_i - \varphi_a) = \text{const} - \frac{MC\cos\theta}{K a^2},$$

$$\Delta\varepsilon = -\frac{MC\cos\theta}{K a^2}, \tag{8}$$

где C — емкость двойного слоя. Далее

$$\varepsilon' = -\frac{K}{4\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{M\cos\theta}{2\pi a^3}. \tag{9}$$

Из (8) и (9) следует:

$$\varepsilon' = -\frac{K}{2\pi aC}\Delta\varepsilon. \tag{10}$$

Увеличение количества свободных зарядов на поверхности капли в пределах, определяемых углами θ и $\theta+d\theta$, в единицу времени составляет, согласно (7) и (10),

$$\frac{K}{2\pi aC}\cdot 4\pi aV\varepsilon\sin\theta\cos\theta d\theta = \frac{2K}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos\theta d\theta. \tag{11}$$

Заряды, появляющиеся в двойном слое, вызывают увеличение направленного вертикально вниз дипольного момента капли на величину

$$4\pi aV\varepsilon\sin\theta\cos d\theta\cdot d\cos\theta = 4\pi daV\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta d\theta =$$

$$= \frac{aK}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta d\theta, \tag{12}$$

где d — толщина двойного слоя.

Подобным же образом появление новых свободных зарядов приводит к возрастанию дипольного момента, согласно (11), на

$$\frac{2K}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos\theta d\theta\cdot a\cos\theta = \frac{2aK}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta\, d\theta. \tag{13}$$

Суммируя выражения (11) и (13) и интегрируя по всей поверхности капли, мы получаем для величины возрастания дипольного момента в единицу времени в отсутствии электропроводности среды

$$\frac{3aK}{C}V\varepsilon\int_0^\pi \sin\theta\cos^2\theta\, d\theta = \frac{2aK}{C}V\varepsilon. \tag{14}$$

Благодаря наличию электропроводности, на внешнюю обкладку двойного слоя капли течет ток, плотность которого j равна, считая положительным направлением тока, текущего на каплю,

$$j = \varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = -\frac{2\varkappa M\cos\theta}{Ka^3}. \tag{15}$$

Из (8) следует, что плотность зарядов внешней обкладки двойного слоя отличается от своего равновесного значения на величину $-\Delta\varepsilon$, равную

$$-\Delta\varepsilon = \frac{MC\cos\theta}{Ka^2}.$$

Из сопоставления (8) и (15) следует, что в случае прекращения движения вызванное конвективным переносом нарушение равномерности распределения зарядов должно убывать до величины, равной $1/l$, от своего первоначального значения за время τ:

$$\tau = -\frac{\Delta\varepsilon}{j} = \frac{Ca}{2\varkappa}. \tag{16}$$

Величина τ выражает, таким образом, время релаксации электрического поля капли. Для того чтобы получить величину стационарного дипольного момента M, нужно помножить полученное выше значение возрастания величины M в отсутствии электропроводности на время релаксации τ.

Из уравнений (14) и (16) следует, таким образом:

$$M=\frac{2aK}{C}\ V\varepsilon\cdot\frac{1}{2}\ \frac{Ca}{\varkappa}=\frac{Ka^2V\varepsilon}{\varkappa},$$

в согласии с результатами развитой ранее теории. Из (5) следует, что между передним и задним концом капли существует разность потенциалов

$$\Delta\Phi=\frac{2\varepsilon V}{\varkappa}=\frac{2M}{Ka^2}=\frac{2}{3}\ \frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^2}{\varkappa(2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \tag{17}$$

Величиной, доступной измерению, является разность потенциалов между различными точками трубки, в которой происходит падение капли (потенциал падающих капель). Обозначим через E изменение потенциала на единицу длины трубки. Предположим далее, что капли падают одна за другой по одной вертикали, и обозначим через N число капель, которые одновременно приходятся на единицу длины трубки, через S и s — площадь сечений трубки и капли. Тогда, очевидно,

$$E=\frac{4\pi}{K}\ \frac{NM}{S}=\frac{4\pi a^2\varepsilon V}{\varkappa S}N=2N\Delta\Phi\ \frac{s}{S}; \tag{18}$$

$4\pi a^2\varepsilon$ выражает полный заряд внутренней обкладки капли ε. Наконец, из (15) для тока, который течет во внешней цепи при коротком замыкании столба жидкости, получается:

$$I_0=E\varkappa S=4\pi a^2\varepsilon VN \tag{19}$$

Выражение (19) по порядку величины может быть получено на основании следующего элементарного расчета. Движение поверхности переносит в единицу времени через экваториальное сечение капли количество электричества, равное $2\pi a\varepsilon V$, на расстояние порядка $2a$, что эквивалентно току, равному $4\pi a^2\varepsilon V$ или для N капель, $4\pi a^2\varepsilon VN$. Это рассуждение, конечно, не может дать величину численного коэффициента, который может быть найден только путем более сложных расчетов.

Уравнение (18) можно еще представить в следующем виде, удобном для опытной проверки. Обозначим через E_{12} разность потенциалов в столбе между двумя точками, находящимися на расстоянии l. Тогда, принимая во внимание (2):

$$E_{12}=\frac{4\pi a^2\varepsilon V}{\varkappa S}Nl=\frac{6\pi a^2U\mu\varepsilon Nl}{\varkappa S(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \tag{20}$$

Предположим, что капли падают одна за другой и промежуток времени между образованием двух капель (время капания) равен t_0. Тогда $UN=\frac{1}{t_0}$ и, следовательно:

$$E_{12}=\frac{6\pi a^2\mu\varepsilon l}{\varkappa St_0(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}=\frac{6a^2\mu\varepsilon l}{\varkappa R^2t_0(3\mu+3\mu'+\varepsilon\varkappa^{-1})}, \tag{21}$$

где R — радиус трубки, в которой происходит падение капель.

Фрумкиным и Ливичем [1] была уже сделана попытка проверить выведенные здесь соотношения на основании измерений токов, возникающих в водных растворах при падении капель ртути (Н. Бах [4]). Однако опыты Н. Бах проводились в таких условиях, когда величину ε даже приблизительно нельзя было считать постоянной, и, кроме того, величина эта непосредственно не измерялась на опыте. Поэтому, несмотря на приблизительное совпадение вычисленных и наблюденных значений I_0, проверку эту нельзя считать достаточно надежной.

В настоящей работе выведенные соотношения были подвергнуты проверке в условиях, по возможности соответствующих предположениям, положенным в основу развитой теории. Так как гидродинамическая теория была развита в предположении, что число Рейнольдса при падении капель было меньше единицы, то в качестве среды и в этой работе, как и в работе Багоцкой и Фрумкина [3], были использованы растворы электролитов в глицерине. Так как вязкость ртути мала по сравнению с вязкостью глицерина, то величиной μ' можно пренебречь по сравнению с μ, и (21) приобретает, таким образом, следующий вид:

$$E_{12} = \frac{6a^2 \mu \varepsilon l}{\varkappa R^2 t_0 (3\mu + \varepsilon^2 \varkappa^{-1})}. \tag{21a}$$

Измерения проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Под давлением ртутного столба около 25 см ртуть вытекала из капилляра каплями с радиусом 0,60—0,65 мм в раствор электролита в глицерине, содержавшем небольшое количество воды (1—2%). Период капания равнялся примерно 0,4 сек., вязкость применявшихся растворов при 20° 8—14 пуаз, скорость падения капель около 1,0—1,2 см/сек. Перед выполнением измерения подогретый (для понижения вязкости) до 50—60° раствор в течение 6 часов насыщался в боковом сосуде *B* электролитическим водородом, очищенным от кислорода над Pd и высушенным над $CaCl_2$. Кроме того, водород пропускался через раствор около суток при комнатной температуре. Тщательное освобождение раствора от кислорода необходимо для того, чтобы при падении капля не меняла первоначально сообщенного ей заряда. Очищенный от кислорода раствор передавливался давлением водорода в сосуд для измерения *A*, представляющий вертикальную трубку радиусом 0,76 см, предварительно наполненный водородом. Растворы готовились из химически чистого глицерина, который не подвергался дальнейшей очистке. Электролитом служил дважды перекристаллизованный и прокаленный бромистый калий. Растворы готовились непосредственно в сосуде *B*. Для измерения потенциала, возникающего при падении капель, служили бромсеребряные электроды *1*, *2*, *3*, которые готовились электролитическим

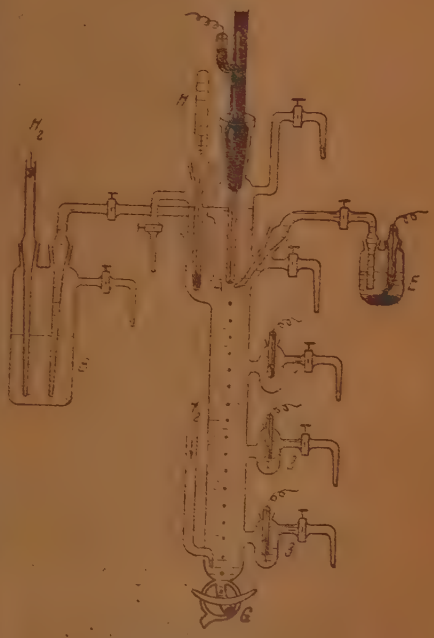


Рис. 1. Прибор для определения потенциала падающих капель

осаждением серебра на платиновой проволочке с последующей анодной поляризацией в растворе KBr. Расстояние между электродами *1* и *2* составляло 4,0 см, а между *2* и *3*—5,7 см. Для сообщения каплям определенного заряда в цепь, состоящую из вспомогательного электрода E, раствора и растущей капли, включался внешний источник э. д. с. Вспомогательным электродом обычно служила ртуть в том же растворе. Величина ε рассчитывалась из уравнения $i = \varepsilon A$, где i — средний ток заряжения, определявшийся чувствительным гальванометром, а A — величина поверхности капель, образующихся в единицу времени. Последняя рассчитывалась из радиуса капель и периода капания. Радиус капель при данных условиях капания находился из их веса. Для этого капли собирались в нижней части трубки A и затем выводились из нее поворотом крана C. Радиус капель несколько менялся в течение одной серии измерений в зависимости от величины ε. Вычисление заряда и потенциала падения капель производилось со значением радиуса, найденным на опыте при данных условиях. Температура раствора измерялась термометром H, погруженным в раствор. Так как

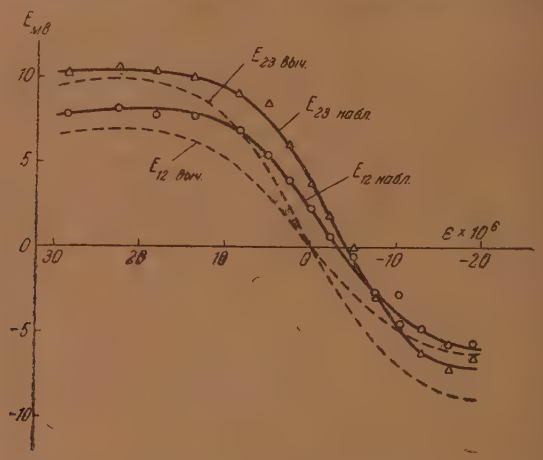


Рис. 2. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} и E_{23} от плотности зарядов ε в 1 N растворе KBr в глицерине[1]

— — — теоретические кривые; $\mu = 7{,}8$; $\varkappa = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}; △ △ △ — наблюд. значения E_{23}.

она несколько изменялась в течение одной серии измерений (в пределах 0,5°), то вязкость и электропроводность раствора определялись обычными методами для нескольких близких температур, и значения, соответствующие условиям опыта, которые использовались затем при вычислениях, определялись интерполяцией. Разность потенциалов между бром-серебряными электродами измерялась катодным вольтметром с чувствительностью около 1 mV на одно деление шкалы. Так как внутреннее сопротивление всей системы было очень велико, то установка тщательно изолировалась парафиновыми подставками и защищалась от внешних электрических влияний заземленной металлической сеткой. Так как потенциалы бром-серебряных электродов отличались между собой, а также несколько изменялись во времени, то величины E_{12} и E_{23} определялись по сдвигу разности потенциалов между электродами *2* и *1* или *3* и *2* во время капания ртути по сравнению с тем значением, которое наблюдалось после прекращения капания.

На рис. 2, 3 и 4 приведены кривые, выражающие наблюденную зависимость величин E_{12} и E_{23} от плотности заряда капли ε (сплош

ные кривые), а также кривые, вычисленные по (21а) при различных значениях $\varkappa$ (пунктирные кривые). Величина ε при этом изменялась в пределах от $30—40 \cdot 10^{-6}$ до $16 \cdot 10^{-6}$ кул/см². При более отрицательных значениях ε правильность капания нарушалась. Как видно, согласие между опытными и теоретическими значениями можно считать вполне удовлетворительным, в особенности принимая во внимание, что теоретическая формула не содержит никаких произвольных постоянных. Расхождение несколько увеличивается в случае самых малых значений $\varkappa$, к чему мы еще вернемся. В соответствии с уравнением (21а) величина E_{23} всегда превышала E_{12}, так как расстояние между электродами *3* и *2* было больше расстояния между электродами *2* и *1* в отношении

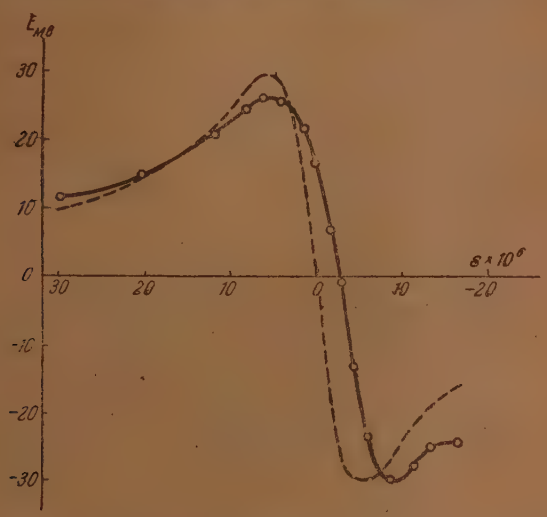


Рис. 3. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} от плотности зарядов ε в 0,03 *N* растворе KBr в глицерине

— — — теоретическая кривая; $\mu = 9{,}0$; $\varkappa = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}.

1,42. В соответствии с уравнением (21а) величина E возрастает при уменьшении $\varkappa$; при увеличении абсолютного значения ε E возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Максимальное значение E по (21а), если считать t_0 и a не зависящими от ε, лежит при $\varepsilon = (3\mu\varkappa)^{1/2}$. Появление максимума хорошо видно на опытных $E_1\varepsilon$-кривых, если электропроводность раствора достаточно мала.

Между опытными и теоретическими кривыми существуют, однако, некоторые отличия. В первую очередь опытные значения во всех случаях проходят через нуль не при $\varepsilon = 0$, как того требует теория, а при небольших отрицательных значениях ε и в соответствии с этим наблюденные $E_1\varepsilon$-кривые несколько сдвинуты по сравнению с теоретическими в сторону отрицательных ε. Аналогичный сдвиг уже наблюдался нами при измерении зависимости скорости падения капель от их заряда [3]. В этой работе было высказано предположение, что сдвиг вызван присутствием в растворе неустраненных следов кислорода или других деполяризаторов (например ионов ртути), которые несколько смещают заряд капли во время ее падения в положительную сторону. В соответствии с этим, для того чтобы получить нулевое значение ε на середине расстояния между электродами, что, очевидно, должно соответствовать измеренному нулевому значению E, необходимо предварительно сообщить капле некоторый отрицательный заряд. Объяснение это нахо-

дит свое подтверждение в том обстоятельстве, что сдвиг экспериментальной кривой относительно теоретической больше в случае E_{23}-кри-

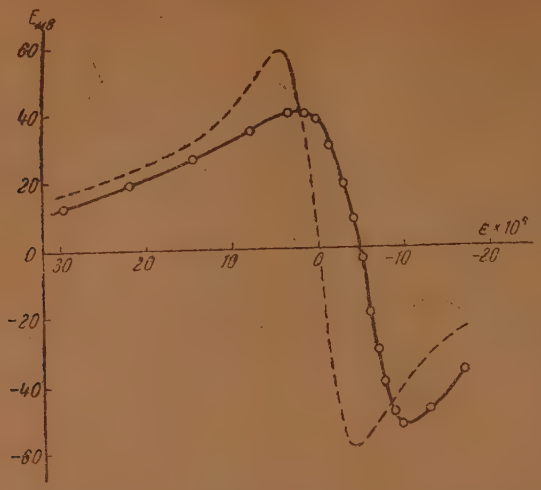


Рис. 4. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} от плотности зарядов ε в 0,015 N растворе KBr в глицерине

— — — теоретическая кривая; $\mu = 13{,}5$; $\varkappa = 4{,}1 \cdot 10^{-6}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}.

вых, чем в случае E_{12}-кривых (рис. 2). Так как в первом случае каплям пришлось пройти более длинный путь, чем во втором, то изменение первоначального заряда под действием деполяризатора, диффун-

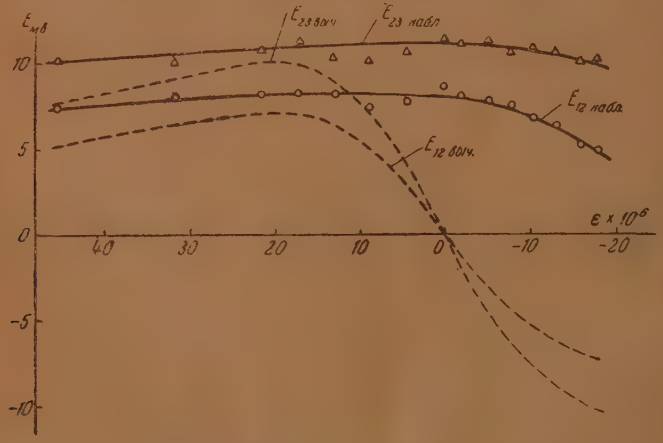


Рис. 5. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} и E_{23} от плотности зарядов ε в 1 N растворе KBr в глицерине при неполном удалении кислорода;

— — — теоретические кривые; $\mu = 8{,}3$; $\varkappa = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}; △ △ △ — наблюд. значения E_{23}.

дирующего из раствора к поверхности капли, должно было быть большим *. Влияние изменения заряда во время роста и падения капли

* Количественные соотношения, однако, остаются в этом случае не совсем ясными. Действительно, расстояние от конца капилляра до середины пути между

на величину потенциалов падения капель выступает гораздо сильнее при менее совершенной очистке раствора от кислорода. На рис. 5 приведены кривые, полученные после очистки от кислорода, которая ограничивалась пропусканием водорода через глицерин в течение $1^1/_2$ час. при комнатной температуре. Как видно, в этом случае изменение начального значения ε почти не влияет на величину E, и только при очень больших начальных отрицательных ε наблюдается некоторое уменьшение E. Очевидно, что заряд капли независимо от своего первоначального значения под действием растворенного кислорода приближается к некоторому определенному положительному значению. Сравнение опытных и теоретических кривых показывает, что, помимо деполяризующего действия остатков кислорода, существует еще один источник расхождения между теорией и опытом, который заметнее проявляется в более разбавленных растворах. Как видно из рис. 4, при достаточно малых значениях $\varkappa$ максимальные наблюденные значения E оказываются заметно ниже теоретических, что особенно сказывается на положительной ветви кривой. Причина этого расхождения делается ясной, если с помощью (18) вычислить значения $\Delta\Phi$—разности потенциалов между передним и задним концом капли, которые соответствуют максимальным наблюденным значениям E в растворах различной электропроводности.

Таблица 1

Максимальные значения $\Delta\Phi$ в растворах различной электропроводности

$\varkappa$	μ	E_{12} набл. максимальные положительные значения в V	Nl	$\Delta\Phi$ в V
$1{,}99\cdot10^{-4}$	7,9	0,003	6,4	0,10
$1{,}06\cdot10^{-5}$	9,3	0,025	7,5	0,27
$4{,}15\cdot10^{-6}$	13,1	0,040	8,0	0,36

Как видно из таблицы, значения $\Delta\Phi$ очень велики и в разбавленных растворах по меньшей мере сравнимы со значением скачка потенциала в двойном слое капли, соответствующим равномерному распределению заряда. Последний, вообще говоря, не подвергался измерению в наших опытах, но может быть оценен из значений ε и емкости двойного слоя. Так, в растворе с $\varkappa=4{,}2\cdot10^{-6}$ опытное максимальное значение E_{12} соответствовало положительному ε, равному $7{,}5\cdot10^{-6}$ (найдено с учетом изменения ε во время падения капли, т. е. полагая $\varepsilon=0$ при $E_{12}=0$), откуда, принимая емкость двойного слоя равной $30\cdot10^{-6}$, находим $\varphi_l-\varphi_a=0{,}25$. Таким образом, в разбавленных растворах изменение распределения потенциалов, вызванное тангенциальным движением поверхности, настолько велико, что оно полностью искажает первона-

электродами *3* и *2* составило 8,8 см, а до середины пути между электродам *1* и *2*—4 см. Таким образом, отношение сдвигов нулевых значений E_{23} и E_{12}, по сравнению с точкой $\varepsilon=0$, должно было составлять 2,2. На опыте среднее из четырех серий измерений дало, однако, значение 1,4. Это расхождение можно объяснить только тем, что значительная часть изменения заряда происходит во время роста капли. Расчет показывает, что, если бы концентрация деполяризатора во всех частях системы была одинакова, изменением заряда во время роста капли можно было бы пренебречь. Возможно, что концентрация деполяризатора вблизи конца капилляра, вследствие близости электрода Е, была выше, чем на дальнейшем пути падения капли.

чальное распределение зарядов. У переднего конца капли плотность заряда в этих условиях, независимо от своего первоначального значения, должна приближаться к нулю, а у заднего конца может возрасти до таких значений, при которых (в случае положительных ε) начнется процесс ионизации ртути. Дальнейшее разбавление раствора поэтому не может привести к существенному увеличению величин $\Delta\Phi$ и E.

Если исходить не из опытных, а из теоретических значений $\Delta\Phi$, то пределы количественной применимости теории могут быть установлены следующим образом; как уже было указано, для того чтобы теория могла быть строго применима, необходимо, чтобы изменение скачка потенциала было мало по сравнению с его первоначальным значением, т. е.

$$\frac{1}{2}\Delta\Phi < \frac{\varepsilon}{C},$$

откуда

$$\frac{\varepsilon V}{\varkappa} < \frac{\varepsilon}{C}$$

и

$$\varkappa > VC. \tag{22}$$

Наибольший интерес представляет случай, когда $\Delta\Phi$ достигает своего максимального значения. Из (17) следует, что максимальное значение $\Delta\Phi$ соответствует значению $\varepsilon = (2\mu\varkappa)^{1/2}$ и значению $V = \frac{3}{8}U_s$. Если принять $U_s \sim 1$ и $C \sim 30\cdot 10^{-6}$, то из условия (22) получается

$$\varkappa > 10^{-5}.$$

Таким образом, наши измерения были доведены до значений, которые уже лежат ниже предела строгой применимости теории для капель данного размера.

Согласие развитой теории с результатами измерения потенциалов падающих капель приводит к следующему интересному выводу. Математические соотношения теории выведены в предположении, что растяжение или сжатие влияют на разность потенциалов в двойном слое только в той мере, в которой они изменяют плотность заряда ε. Это предположение справедливо только, если время релаксации двойного слоя мало по сравнению с вычисленным выше временем релаксации электрического поля капли в целом (16):

$$\tau = \frac{1}{2}\frac{Ca}{\varkappa}.$$

При $C \sim 3\cdot 10^{-5}$, $a \sim 6\cdot 10^{-2}$ и $\varkappa \sim 4\cdot 10^{-4}$ $\tau \sim 2\cdot 10^{-3}$. Таким образом, из наших опытов следует, что для глицериновых растворов время релаксации двойного слоя меньше $2\cdot 10^{-3}$. В случае водных растворов, для которых, однако, измерения равной степени надежности пока отсутствуют, аналогичный способ расчета привел бы к верхнему пределу для времени релаксации двойного слоя порядка 10^{-5} или даже ниже.

Представляет интерес сопоставить наблюденные здесь значения потенциалов падения капель со значениями потенциалов, которые должны возникнуть в аналогичных условиях при падении твердых

частиц (эффект Дорна). Математическое выражение для этого случая было выведено Смолуховским [5]. В наших обозначениях оно гласит:

$$E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{3\mu\varkappa S}(\rho - \rho')\, g a^3 N. \qquad (23)$$

Величина $\varphi_i - \varphi_a$ здесь играет роль обычного ζ-потенциала коллоидной химии. Полагая $\varphi_i - \varphi_a = 0{,}1$ V и $\varkappa = 4 \cdot 10^{-6}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$, мы получили бы в условиях наших опытов по формуле Смолуховского

$$E \sim 10^{-7} \text{ V/см},$$

между тем, как наблюденные значения E составляли 10^{-2} V/см, т. е. превышали величины, вычисленные для твердых шариков, в 10^5 раз. В растворах более высокой электропроводности различие будет еще значительнее.

ВЫВОДЫ

Было показано, что при падении капель ртути в вязкой среде, благодаря тангенциальному движению поверхности, переносящему заряды двойного слоя от нижнего конца капли к верхнему, возникают разности потенциалов между концами капли. В случае капель с радиусом, равным 0,6 мм, вязкости, равной 13, и электропроводности раствора, равной $4 \cdot 10^{-6}$, значение разности потенциалов между нижним и верхним концом капли доходит до 0,4 V. Измерение разностей потенциалов между различными точками столба жидкости, в котором происходит падение капли, количественно подтвердило правильность выражений для потенциалов падающих капель, выведенных Фрумкиным и Левичем. В согласии с теорией, при увеличении плотности заряда абсолютное значение потенциала падающих капель сначала возрастает, достигает максимума и затем падает. Из результатов этих измерений вытекает также, что время релаксации двойного электрического слоя на границе ртуть — раствор KBr в глицерине меньше $2 \cdot 10^{-3}$ сек.

Институт физической химии
АН СССР
Москва

Поступила
17.VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, Acta Physicochimica URSS 2, 193, 1946; Фрумкин, Изв. АН, серия химическая, 223, 1945.
2. Левич, Журн. физ. химии 21, 689, 1947.
3. Багоцкая и Фрумкин, ДАН 55, 135, 1947.
4. Н. Бах, Acta Physicochimica URSS, 1, 27, 1934.
5. Smoluchowski в Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 2, 385, 1914.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИНЫ НЕСЛИЯНИЯ ЖИДКИХ КАПЕЛЬ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ КОНТАКТЕ

П. С. Прохоров

Механизм элементарных процессов соударения взвешенных частиц между собой и с твердой стенкой является одним из наиболее актуальных вопросов в физике аэродисперсных систем. К нему, в конечном итоге, сводятся все процессы коагуляции природных и искусственных туманов. Несмотря на кажущуюся простоту явления слияния частиц при соударении, оно в действительности весьма сложно.

Справедливость этого положения подтверждается фактом неслияния капель при ударе.

Еще Рэлей [1] показал, что сталкивающиеся капли обычно отражаются одна от другой, но можно вызвать слияние их созданием относительно небольшого электрического поля, поместив по соседству наэлектризованную палочку.

Бойс [2] высказал предположение, что слияние капель или мыльных пузырей происходит вследствие того, что разделяющий капли и пузыри воздушный слой пробивается электрической искрой; при отсутствии электрического поля контакт мыльных пузырей без слияния может продолжаться в течение многих часов.

Кайзер [3], на основании проведенных опытов по слиянию мыльного пузыря, прижимаемого к пленке мыльной воды, с этой пленкой пришел к выводу, что слой воздуха между ними постепенно утоньшается, вытекая из зазора. Вследствие этого происходит сближение пузыря с пленкой до расстояния, равного радиусу сферы действия их молекул, в результате чего происходит слияние. Кайзер также отметил, что наложение даже небольшого электрического поля ускоряет процесс слияния.

Все эти наблюдения, установившие возможность неслияния капель и мыльных пленок, в последнем случае иногда весьма длительного, очень мало содействовали выяснению механизма и причины этого явления, обнаруживали только облегчение слияния под действием электростатической индукции. Попытка разъяснить этот механизм дана в работах Аганина и Горбачева.

Аганин [4] исследовал отражение водяных капель размером 0,6—0,75 мм, выдавливаемых из капилляра и падающих с разной высоты на косо поставленную стеклянную пластинку, смоченную очень тонким слоем воды. Наблюдения показали, что если незаряженная капля ударяется о пленку воды, нанесенную на зеркало, с небольшой скоростью, то она отражается от пленки, как упругий шарик. Такое отражение им наблюдалось только при определенной скорости. При переходе к большим скоростям капля, ударившись о зеркало, не отражается от него, а сливается мгновенно с пленкой воды, нанесенной на зеркало. Скорость, с которой капля ударялась о зеркало, определялась расстоянием (высотой), пробегаемым каплей от капилляра до зеркало. Наименьшая высота, при которой ударившаяся капля уже не отражается от зеркала, а сливается с пленкой воды, и определяет величину критической скорости удара, необходимой для слияния.

Аганин показал, что критическая скорость заметно зависит от температуры воды, электрического заряда капли и различных примесей.

Горбачев с сотрудниками [5] провел большую экспериментальную работу по изучению явления слияния соударяющихся капель. Ими была применена следующая методика: одна из капелек подвешивалась на тончайшем стеклянном капилляре или сажалась на парафиновый столик, а другая капелька помещалась на стеклянном волоске, закрепленном на большом, примерно 1,5-метровом маятнике, имевшем строго выверенное постоянство плоскости качания. Маятник выводился из положения равновесия, затем опускался. При прохождении маятника через положение равновесия капелька, сидящая на волоске маятника, сталкивалась с капелькой, неподвижно закрепленной. Установка капелек и наблюдение результатов их соударения осуществлялись с помощью двух закрепленных под прямым углом один к другому микроскопов. Данный прибор давал возможность придавать движущейся капле желаемые скорость и угол встречи. Этим методом было исследовано влияние относительной скорости соударения капель в интервале от 15 до 150 см/сек. и угла соударения капель.

Основной результат, полученный в работах С. В. Горбачева, заключается в установлении некоторого верхнего порога устойчивости капелек при их соударении, а также и в нахождении нижней границы слияния водяных капель. Так, если капельки сталкиваются со скоростями бо́льшими, чем те, которые отвечают верхнему порогу, слияния не происходит. Напротив, соударение с меньшими скоростями неизбежно ведет к слиянию. Нижняя граница слияния капелек, по данным С. Горбачева и Е. Мустель [6], также существует, но имеет скорее статистический характер.

В другой форме явление неслияния известно под названием «плавающих капель». Оно наблюдается при падении капель на поверхность той же жидкости; при определенных условиях капли остаются плавать на поверхности жидкости в течение многих секунд, не сливаясь с ней [7]. При достаточной высоте падения падающая капля может «нырнуть» под поверхность, сливаясь на некоторой глубине, после чего на поверхности поднимается пузырек воздуха, образовавшийся из воздушной пленки, увлеченной ныряющей каплей. Исследования «плавающих капель», несмотря на свою многочисленность, также оставили открытым вопрос о причине этого случая неслияния. Таким образом, предложенные до сего времени объяснения нельзя считать приемлемыми.

Одни авторы, подобно Кайзеру, усматривают причину задержки слияния в вязкости воздуха, замедляющей выдавливание воздушной прослойки, что, однако, не способно объяснить зависимость времени жизни плавающих капель от рода жидкости.

Хэлхерст, Гарвей и Невель [8] считают преградой, противодействующей слиянию, квази-кристаллический поверхностный слой жидкости. Однако такое объяснение противоречит современным представлениям о структуре поверхностного слоя жидкостей и законам молекулярных взаимодействий. Кроме того, доводы, представленные в пользу того, что воздушная прослойка продавливается и достигается непосредственный контакт двух поверхностных пленок, либо неубедительны, либо основаны на недоразумении.

Наконец, Бенедикс [9] в качестве причины устойчивости плавающих капель принимает адсорбцию тех или иных веществ на поверхности капли. Если, однако, даже признать, что адсорбционные слои могут оказывать влияние на процесс слияния, то механизм этого влияния остается в такой же степени неясным, как и механизм неслияния в отсутствии адсорбционных слоев.

Приведенные факты показывают, насколько неясен вопрос о механизме явления. Основным вопросом является вопрос о толщине и профиле воздушного зазора, остающегося между каплями при контакте. Так как измерения толщин этого зазора в динамических условиях при соударении капель чрезвычайно затруднительны, то наблюдения проводились для двух неподвижных капель, находящихся в контакте. Само собой разумеется, что a priori нельзя утверждать, что для неподвижных капель явления неслияния будут иметь место, так как в литературе подобных наблюдений не описано. Успех предпринятой нами попытки поэтому означает прежде всего открытие нового явления неслияния капель при длительном контакте. При этом, в отличие от наблюдений Кайзера [3] над контактом мыльных пленок, оказалось, что неслияние неподвижных капель при контакте может продолжаться неограниченно долгое время, в течение которого толщина и профиль воздушного зазора в месте контакта остаются неизменными, что и обусловило успешное разрешение поставленной задачи.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Установка по измерению зазора между каплями состоит из четырех основных частей: 1) прибора для образования капель A, 2) микроскопа M, 3) монохроматора с осветителем u, 4) устройства, позволяющего поддерживать вокруг капель атмосферу с любым содержанием паров жидкости B (общая схема установки приведена на рис. 1).

Прибор для образования капель (рис. 2) представляет собой сообщающийся сосуд, в котором одна часть a является цилиндрическим резервуаром емкостью ~ 20 см³, служащим для заполнения исследуемой жидкостью. Жидкость из резервуара a под действием капиллярных сил поднимается по трубке b и заполняет капиллярные трубки c и d.

Капиллярные трубки c и d введены в кювету e так, что их центры расположены строго один над другим. Концы капиллярных трубок расположены один от другого на расстоянии 1,5 мм. Внешний диаметр капиллярных трубок равен 1,6 мм. Верхний капилляр c в кювете имеет наверху второе отверстие для наблюдений под микроскопом образуемых капель. Длина верхнего капилляра ограничивается фокусным расстоянием микроскопа. В данном приборе она равнялась 2,8 мм.

Кювета *e* имеет объем 2,4 см³ и служит для защиты образуемых капель от различных воздушных воздействий, а также позволяет создавать вокруг капель атмосферу с различной степенью насыщения парами исследуемой жидкости и, кроме этого, позволяет пропускать около капель воздушный поток различной скорости.

Прибор для образования капель установлен на столике микроскопа так, что центр объектива микроскопа располагается на одной вертикальной оси с капиллярами *c* и *d*. С помощью кремальеры прибор передвигается в вертикальном направлении. Образование капель на капиллярных концах трубок происходит путем подъема уровня жидкости в сосуде, создаваемого стеклянной палочкой, вводимой в нее. Образованные «полукапли» подводятся до сближения друг с другом и находятся под постоянным давлением при условии поддерживания постоянного уровня жидкости в резервуаре *a*.

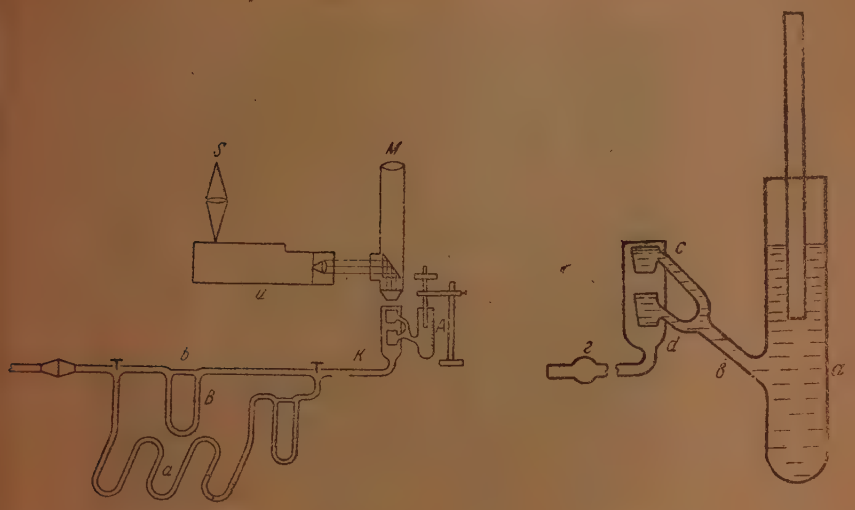


Рис. 1 Рис. 2

Момент соприкосновения капель фиксируется с помощью микроскопа очень легко, так как при этом возникают полосы интерференции, имеющие вид приблизительно концентрических колец.

Освещение производилось через посредство вертикального осветителя микроскопа. Источником света служил монохроматор постоянного отклонения Fuess'a, на входную щель которого проектировалась нить 300-ваттной киноламп. Известно, что по расположению полос (колец) интерференции можно судить только о разностях толщин слоя, вызывающего интерференцию в разных его участках, но не об абсолютных толщинах, так как при изменении толщины всего слоя на любое целое число полуволн положение интерференционных полос не изменилось бы. Применение монохроматора позволяет варьировать непрерывным образом длину волны света λ и одновременно наблюдать за непрерывным изменением интерференционной картины, что позволяет полностью устранить указанную неоднозначность при определении толщин.

Впервые метод вариации длины волн монохроматического света был применен Б. В. Дерягиным и М. М. Кусаковым [10] для определения толщины слоя жидкости, заключенной между пузырьком жидкости и поверхностью стеклянной пластинки. К этой статье мы и отсылаем за подробностями этой методики.

РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

1. Измерение профиля зазора между соприкасающимися каплями

Наши исследования мы проводили над каплями низкокипящих жидкостей — гексана, пентана и этилового эфира, обладающих большой упругостью пара.

Капли, образованные на концах капиллярных трубок в приборе (рис. 2), поджимались до сближения. При этом возникающие интерференционные кольца (см. рис. 3), относящиеся к каплям гексана, дают возможность определить профиль соприкасающихся капель и графически изобразить образующийся между ними зазор. Внизу этого же рисунка воспроизведен профиль (вертикальный разрез) воздушного зазора между соприкасающимися каплями гексана в сечении AA. При этом обращает на себя внимание следующее: в центре толщина зазора является максимальной, далее она уменьшается в обе стороны, достигает минимумов, положение которых определяет формально величину площади контакта, и затем вновь резко возрастает.

Характерно далее, что интерференционные полосы отнюдь не представляют собой окружностей. Налицо, в частности, полосы серповидной формы. Концы соответствующих серпов окружают две точки a_1 и a_2, для которых воздушный зазор имеет минимальную толщину. Примерно посередине между ними, в точке b расположен максимум толщины, соединяющийся широкими „воротами" с окружающим объемом воздуха. Таким образом, имеется резкая асимметрия картины, в противоположность случаю смачивающих пленок [10] или пленок между двумя пузырьками [11], изучавшемуся ранее.

С целью выяснения влияния степени насыщения окружающего капли пространства парами той же жидкости была проведена нами серия опытов.

Таблица 1

№ опыта	Название вещества	Температура опыта в °С	Упругость пара в мм ртутного столба	Среднее значение толщины зазора в μ
1	Гексан	20	120,0	0,50
2	»	20	—	—
3	»	20	—	—
4	»	20	—	—
5	»	20	—	—
6	»	20	—	—
1	Пентан	20	420,0	0,70
2	»	20	—	—
3	»	20	—	—
1	Этиловый эфир	20	442,4	0,78
2	» »	20	—	—
3	» »	20	—	—
1	90% гексана +10% октана	20	—	0,48
2	71% гексана +20% октана	20	—	0,40
3	57% гексана +43% октана	20	—	0,28
4	50% гексана +50% октана	20	—	0,24

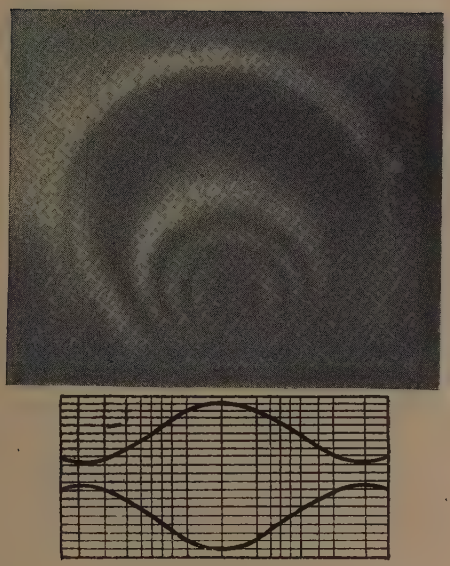


Рис. 3

2. Сводка результатов наблюдений над процессом слияния капель

Измеренная с помощью интерференции монохроматического света толщина зазора между каплями в минимальной части зазора приведена в табл. 1 для гексана, пентана, серного эфира и смеси: гексан + октан.

Из данных, приведенных в табл. 1, важно отметить, что толщина воздушно-парового зазора у капель, пришедших в соприкосновение, зависит от упругости пара. Проведенные опыты по измерению толщин зазора в зависимости от процентного содержания октана в гексане, а следовательно, и в зависимости от упругости пара показали, что капли жидкости с большой упругостью пара при соприкосновении между собой будут иметь бо́льшую толщину воздушно-паровой подушки, чем капли жидкости с небольшой упругостью пара. При содержании октана большем 50% избежать при опытах слияния капель нам не удавалось.

Для „кондиционирования" атмосферы вокруг капель через трубку U, их окружающую, продувался поток воздуха, в определенной степени насыщенный парами той же жидкости. Содержание паров в этом потоке регулировалось путем смешения двух потоков, прошедших через два русла a и b (см. рис. 1). Русло a включает в себя змеевик с горизонтально расположенными зигзагами, наполовину наполняемый исследуемой жидкостью. Воздух, проходя через a, обогащается (хотя и не до насыщения) парами жидкости. Через другое русло b проходит воздух, свободный от паров. Смешивая оба потока в той или иной пропорции, можно получить общий поток с различным содержанием паров. Пропорцию смешивания можно регулировать, меняя посредством кранов k объемные скорости обоих потоков. При этом мы старались сохранять постоянной скорость суммарного потока, чтобы условия обтекания капель потоком воздуха оставались неизменными.

Приводим в табл. 2 результаты наблюдений над влиянием паров гексана на толщину зазора в месте минимальной толщины при температуре 20° С.

Таблица 2

№ опыта	v скорость воздуха в см³/мин.	v_1 скорость гексана в см³/мин.	% содержания паров гексана в общей струе *	Толщина зазора в μ
1	0,0	8,7	100	0,22
2	2,2	6,5	74,7	0,24
3	4,6	4,1	47,1	0,29
4	7,0	1,7	19,5	0,33
5	8,7	0,0	0,0	0,[illegible]8

* За 100% условно принято содержание паров в потоке, прошедшем через русло a, хотя полного насыщения в нем и не достигалось.

Увеличение концентрации паров гексана уменьшает толщину зазора и потому должно влиять на процесс слияния капель, облегчая его. Для максимальной степени насыщения струи воздуха парами жидкости мы провели серию опытов, изменяя температуру в змеевике, что увеличивает содержание паров в проходящем через него потоке. Опытные данные для гексана сведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опытов	Температура в змеевике в °С	Скорость паров гексана v в см³/мин	Толщина зазора в μ
1	23	8,7	0,32
2	35	8,7	0,15
3	43	8,7	0,13
4	50	8,7	0,12
5	60	8,7	0,11

Как видно из табл. 3, при высоком содержании паров в пр пускаемом воздушном потоке толщина воздушно-парового зазора рез падает. Очевидно, с увеличением температуры в змеевике насыщен парами гексана атмосферы, окружающей соприкасающиеся капл происходит в значительно большей степени, чем при нормальной те пературе.

Выяснение механизма возникновения избыточного давления в зазор между каплями

Наблюдения, изложенные выше, показывают, что толщина и пр филь воздушного зазора, образующегося между двумя каплями пр контакте, сохраняются неизменными неопределенно долгое время. Есл бы единственной причиной, препятствующей слиянию, была вязкост воздуха, замедляющая его вытекание из зазора между каплями, т

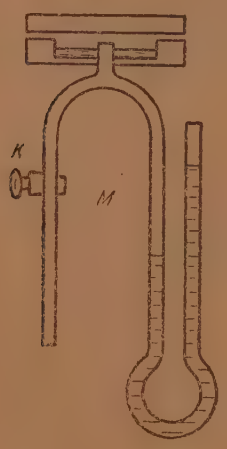


Рис. 4

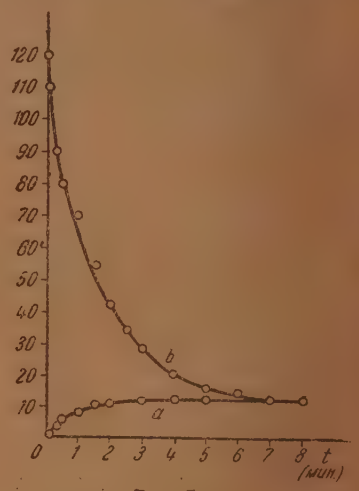


Рис. 5

наблюдалось бы прогрессивное утоньшение этого зазора, в результа которого происходило бы слияние капель. Таким образом, должн существовать другая причина, способная длительно поддерживат избыточное давление в зазоре между каплями, уравновешивая и нажим.

Обнаруженная нами связь толщины зазора с упругостью пар капель и степенью насыщения окружающей атмосферы делает естес венным предположение, что это избыточное давление закономерно св

зано с диффузией паров жидкости в узком зазоре наружу. Чтобы подтвердить это предположение, были поставлены опыты модельного характера над возникновением избыточного давления в камере, содержащей летучую жидкость, соединяющейся с наружной атмосферной узкой щелью.

Соответствующий прибор (рис. 4) состоит из двух плоско-параллельных круглых стеклянных пластин диаметром 60 мм и толщиной каждая 6 мм. Присутствие (или специальное введение) пылинок между поверхностями обеих пластинок обеспечивало существование определенного зазора, толщину которого можно было менять. В нижней пластине имеется углубление диаметром 38 мм и высотой 3 мм. В центре стеклянной пластины, имеющей углубление, проделано отверстие для присоединения манометра M.

Манометр M представляет собой U-образную стеклянную трубку с внутренним диаметром в 1 мм и специальным отростком, снабженным краном для уравнивания давления с атмосферным. Изменения в показаниях монометра регистрировались с помощью горизонтального микроскопа с окулярной шкалой.

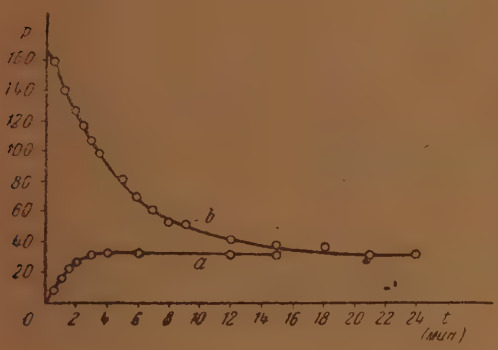


Рис. 6

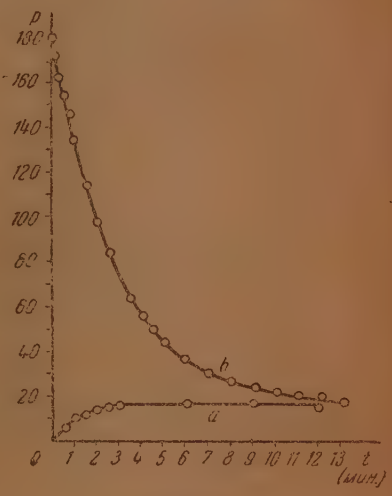


Рис. 7

Перед началом опыта мы заливали 0,3 см³ исследуемой жидкости в углубление нижней пластинки так, что слой ее был ниже выступа манометрической трубки. После разобщения краном камеры с атмосферой начинали наблюдать постепенный подъем показаний манометра в зависимости от времени. Графически эта часть опытов представлена восходящими кривыми (рис. 5,a, 6,a, 7,a — нижние кривые). С некоторого момента кривая становится параллельной оси абсцисс, т. е. давление в кювете устанавливается постоянным, равным P_∞.

Открывая край K, мы нагнетаем через отросток в кювету некоторое количество воздуха и снова разъединяем ее с атмосферой. Теперь зависимость давления в кювете от времени выражается нисходящей кривой (рис. 5,b, 6,b, 7,b — верхние кривые). Достигнув значения ординаты P_∞, кривая идет параллельно оси времени. Таким образом, мы приходим снова к тому же стационарному состоянию. В дальнейшем мы рассмотрим теорию явления, позволяющую вычислить значение P_∞ для сравнения с опытом, и убедимся, что P_∞ зависит от толщины зазора H. Следовательно, для сравнения с опытом необходимо измерять H, для чего можно использовать наблюдения над спаданием избыточного давления в кювете со временем. Выведем поэтому предварительно формулу для расчета из подобных наблюдений толщины зазора.

Известно, что объемная скорость Q истечения жидкости или газа, если изменениями плотности можно пренебречь, при радиальном потоке в щели, образованной двумя плоскими параллельными кольцевыми поверхностями (см. рис. 4) с радиусами r_1, r_2, равна:

$$Q = \frac{\pi H^3 \Delta P}{6\eta \ln \frac{r_2}{r_1}}, \tag{1}$$

где H — искомая толщина зазора, $\Delta P = P_1 - P_0$ — избыточное давление (P_1 — давление внутри и P_0 — давление снаружи кюветы), η — коэффициент внутреннего трения. С другой стороны, при малости относительного различия плотности воздуха в кювете и снаружи ρ_0, из закона Бойля Марриота следует

$$\frac{dP_1}{P_0} = -\frac{Q\,dt}{V}, \tag{2}$$

где V — объем кюветы, dP_1 — падение давления за время dt.

Так как атмосферное давление P_0 постоянно, то из (2) и (1) следует

$$Q = -\frac{V}{P_0}\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{\pi}{6\eta}\frac{H^3}{\ln \frac{r_2}{r_1}}\Delta P. \tag{3}$$

Интегрируя, получим:

$$\ln \frac{(\Delta P)_2}{(\Delta P)_1} = \frac{\pi P_0}{6\eta V}\frac{H^3}{\ln \frac{r_2}{r_1}}(t_1 - t_2),$$

где ΔP_1 и ΔP_2 — избыточное давление в камере в начальный момент t_1 и конечный момент t_2 (за начальный и конечный моменты можно, впрочем, взять любые).

Подставляя значение $V = \pi r_1^2 h$ и извлекая кубический корень, получим величину зазора между пластинками

$$H = \sqrt[3]{\frac{6\eta r_1^2 h}{P_0(t_2 - t_1)}\ln\frac{(\Delta P)_1}{(\Delta P)_2}\ln\frac{r_2}{r_1}}, \tag{4}$$

где r_1 — внутренний радиус кюветы, r_2 — внешний радиус кюветы, h — высота объема кюветы, содержащего пары исследуемой жидкости.

Величина $\frac{\ln \frac{(\Delta P)_1}{(\Delta P)_2}}{t_2 - t_1}$ находится по кривым спада давления в кювете (рис. 5,*в*, 6,*в*, 7,*в*). Для построения этих кривых мы по оси абсцисс откладываем время наблюдения, а по оси ординат — логарифм разности между давлением в кювете в данный момент и давлением P_∞ для t_∞.

Прямолинейный ход логарифмической кривой согласуется с изложенными расчетами. Остальные величины, входящие в формулу (4), известны.

Рассмотрим теперь причину того, что при $t \to \infty$ перепад давления ΔP спадает не до нуля, а до стационарного значения ΔP_∞.

Теоретическая трактовка этого явления различна для двух крайних случаев:

(1) $\lambda, \lambda_1 \gg h$ и (2) $\lambda, \lambda_1 \ll h$,

где λ и λ_1 — длины свободного пробега молекул воздуха и пара. В случае (1), как известно, движения молекул обоего рода в щели взаимно независимы, вследствие чего парциальное давление воздуха внутри камеры и снаружи одинаково. Поэтому полное избыточное давление ΔP_∞ в камере равно „влажному дефициту“ $\Delta p = (p - p_0)$, где p — давление насыщенных паров жидкости внутри камеры, p_0 — давление паров в окружающей атмосфере (в наших опытах $p_0 = 0$).

В случае (2), реализовавшемся в наших опытах, взаимная независимость движения молекул обоего рода отсутствует, и в первом приближении приложим гидростатический закон Паскаля, откуда следует, что перепад парциального давления воздуха приблизительно равен и противоположен Δp. Избыточное давление Δp внутри камеры, очевидно, объясняется диффузией воздуха внутри камеры, в то время как убыль паров жидкости в ней, вследствие обратной диффузии, пополняется испарением жидкости.

Квази-равновесное значение Δp устанавливается в результате того, что диффузионный ток воздуха внутри камеры уравновешивается его вытеканием (в смеси с парами жидкости) под действием перепада гидростатического давления ΔP. Приравнивая оба потока и пренебрегая изменениями градиентов давления в зазоре в радиальном направлении, получим

$$D_{12} \frac{\Delta c_1}{l} H = \frac{H^3}{12\eta} \frac{\Delta P}{l} c_1, \tag{5}$$

где D_{12} — коэффициент взаимной диффузии воздуха и паров гексана, c_1 — концентрация молекул воздуха, Δc_1 — перепад концентрации молекул воздуха между кюветой и окружающей атмосферой, равный перепаду концентрации молекул гексана с обратным знаком, l — длина щели, H — ширина щели, η — вязкость воздуха, ΔP — перепад гидростатического давления.

Если общее гидростатическое давление с обеих сторон щели почти одинаково, то перепад концентрации (или давления) воздуха должен быть равен и противоположен перепаду концентрации паров гексана:

$$\Delta c_1 = \Delta c = c - c_0,$$

где c_1, c_0 — концентрации молекул паров гексана, соответственно в кювете и снаружи.

Подставив Δc в формулу (5), найдем:

$$\Delta P = \frac{12\eta D_{12}}{H^2} \frac{(c - c_0)}{c_1}. \tag{6}$$

Переходя от концентраций к парциальным давлениям гексана и воздуха, получим:

$$\Delta P = \frac{12\eta D_{12}}{H^2} \cdot \frac{(p - p_0)}{P_0}, \tag{7}$$

где p и p_0 — парциальное давление гексана, соответственно в кювете и снаружи ее, P_0 — давление воздуха, причем учтено, что P_0 равно атмосферному давлению.

В наших опытах $c_0 = p_0 = 0$, вследствие чего вместо (7) мы получим:

$$\Delta P = \frac{12\eta D_{12}}{H^2} \frac{p}{P_0}. \tag{8}$$

Эта формула позволяет вычислить величину избыточного давления в кювете в согласии, как видно из табл. 4, с опытными данными.

Таблица 4

Расчет величины избыточного давления в дин/см² для серного эфира

ΔP теоретическое по формуле (8)	ΔP экспериментальное
1160	1017

Для теоретического расчета ΔP значение H найдено по формуле (4). С помощью формулы (8) можно также грубо оценить порядок величины зазора между каплями, приведенными в соприкосновение в нашем приборе, определив предварительно значение ΔP по формуле Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}.$$

Этот расчет зазора между каплями эфира дает для H величину, равную 4,8μ.

Однако измерения толщины зазора между каплями этилового эфира, даже в зоне центрального максимума толщины, оптическим методом (табл. 1) дают величины в 4—4,5 раза меньшие по сравнению с теоретически рассчитанными. Это несовпадение можно объяснить существованием в пограничном слое капель течения, которое наблюдалось нами с помощью введения в жидкую массу, образующую капли, частичек сажи. Это движение происходит от центра наружу, увеличивая поток жидкости, направленный наружу, что ведет к уменьшению толщины зазора. Рассчитывая толщины по формуле (4), выведенной для случая твердых стенок, мы тем самым не учитываем уменьшения зазора за счет подвижности поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы видим, таким образом, что избыточное давление, возникающее за счет диффузионного засасывания воздуха в зазоре между каплями, имеет, согласно развитой и проверенной на модельных опытах теории, порядок величины, достаточный для предотвращения слияния капель даже при сколько угодно длительном контакте. В то же время теория приводит к зависимости толщины зазора от упругости пара жидкости (см. уравнение (8)) и содержания паров в окружающей атмосфере (см. уравнение (7)), согласной с опытом.

Согласуется с теорией, что именно капли жидкостей, обладающих большой упругостью пара, при соприкосновении между собой образовывают паровые подушки значительной толщины. Капли же жидкостей, имеющих очень малую упругость пара, при соприкосновении моментально сливаются или образуют между собою очень тонкие паровые прослойки.

Исходя из развитой теории, можно также объяснить слияние капель под действием растворимых в них примесей, присутствующих в окружающей атмосфере. Действительно, в этом случае эти примеси диффундируют снаружи внутрь зазора в направлении, обратном диффузии паров жидкости. Этот диффузионный ток, как легко понять, будет вызывать эффект, противоположный диффузии паров капель, т. е. облегчит слияние капель.

Наоборот, растворенные в жидкости вещества, способные образовывать на ее поверхности адсорбционный слой, уменьшающий ее подвижность (за счет эффекта Марангони-Гиббса или за счет двухмерной жидкости), должны затруднять слияние капель, так как уменьшение скорости радиальных токов у поверхностей капель, ограничивающих зазор, должно увеличивать избыточное давление в зазоре или его толщину. Таким образом, можно понять роль растворенных мыл в устойчивости капель по отношению к слиянию.

Следует отметить, что в динамических условиях при ударе механизм неслияния может быть осложнен. Вопрос о приложимости наших представлений к этим явлениям составляет предмет дальнейшего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика, позволяющая поддерживать две капли без слияния в состоянии стационарного контакта и определять толщину и профиль зазора между ними.

2. В качестве причины существования этого зазора рассмотрено избыточное давление, возникающее в нем за счет засасывания наружного воздуха парами жидкости, диффундирующими из зазора наружу.

3. Модельные опыты с камерой, частично заполненной летучей жидкостью и соединенной с наружной атмосферой узкой щелью, показали, что теоретические расчеты точно совпадают с данными подобных „модельных“ опытов.

4. Величина зазора у соприкасающихся капель зависит, в согласии с теорией, от упругости пара жидкости, увеличиваясь вместе с ней, и степени насыщения окружающей каплю среды парами жидкости, падая с ее ростом.

5. Для этилового эфира (коэффициент диффузии которого в воздухе известен) показано, что наблюдаемые толщины зазора между каплями меньше теоретически вычисленных толщ. Это объясняется течениями в поверхностном слое капель от центра наружу, уменьшающими диффузионное засасывание наружного воздуха.

6. Присутствующие в окружающей среде пары веществ, растворимых в каплях, способны за счет диффузионного процесса противоположного направления облегчать слияние капель.

В заключение выражаю благодарность проф. Б. В. Дерягину за руководство данной работой.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Лаборатория поверхностных сил
Москва

Поступила
17. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 5, 28, 1879.
2. Бойс, Мыльные пузыри, 1919.
3. E. Kaiser, Ann. d. Physik und Chem. 59, 667, 1894.
4. М. А. Аганин, Ж. геофизики 5, 408, 1935; Изв. АН СССР (серия географ. и геофиз.) 3, 305, 1940.
5. С. Горбачев и В. Никифорова, Koll. Ztschr. 73, 14, 1935.
6. С. Горбачев и Е. Мустель, Koll. Ztschr. 73, 21, 1935.
7. L. Mahajan, Phil. Mag. 7, 247, 1929; 10, 383, 1930; Nature, 126, 767, 1930; Ztschr. f. Physik 79, 389, 1932; 81, 605, 1933.
8. T. Hazlehurst and H. A. Neville, J. Phys. Chem., 41, 1205, 1937.
9. C. Benedicks, Nature, 153, 80, 1944.
10. Б. Дерягин и М. Кусаков, Известия АН СССР (серия химическая), № 5, 1119, 1937.
11. Б. Дерягин, «Природа», № 2, 23, 1943.

ЭНТРОПИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

Е. Н. Гапон

1. Энтропия гидратации ионов

Полная энтропия гидратации ионов $S_g^0 - S_l^0$ определяется уравнением:

$$S_g^0 - S_l^0 = S_{tr}^0 + S_i^0, \tag{1}$$

где $S_g^0 = (S_{tr}^0 + S_i^0)$—энтропия одноатомного газообразного иона (298°, 1К, давление — 1 атм), S_l^0— энтропия растворенного иона (298°, 1К, активность иона равна 1), определенная при условии, что $S_l^0(H^+) = 0$. Для S_{tr}^0 квантовая статистика приводит, согласно Закуру, к выражению:

$$S_{tr}^0 = \frac{3}{2} R \ln A + 26{,}00 = 6{,}863 \lg A + 26{,}00 \tag{2}$$

где A — ионный вес. Слагаемое S_i^0 вычисляется из спектроскопических данных. Для полной энтропии гидратации находим:

$$S_g^0 - S_l^0 = 6{,}863 \lg A + 26 + S_i^0 - S_l^0 . \tag{3}$$

Для ионов, имеющих конфигурацию инертного газа (s^2 или s^2p^6) и 18-электронную оболочку ($s^2p^6d^{10}$), слагаемое $S_i^0 = 0$. Для ионов, имеющих (18+2) электрона ($s^2p^6d^{10} + s^2$), например Tl^+, Sn^{++}, Pb^{++}, слагаемое $S_i^0 = 0$. Для двухвалентных парамагнитных ионов, например Cr^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, слагаемое $S_i^0 > 0$ и имеет такое же значение, как и для нейтральных атомов; значения S_i^0 для этих атомов известны.

Для трехвалентных ионов S_i^0 неизвестны, но, например, для Fe^{+++} S_i^0 должна иметь примерно такое же значение, как и для нейтрального атома Mn.

Назовем энтропией гидратации ΔS^0 выражение:

$$\Delta S^0 = S_{tr}^0 - S_l^0 = 6{,}863 \lg A + 26 - S_l^0; \tag{4}$$

тогда полная энтропия гидратации будет определена выражением:

$$S_g^0 - S_l^0 = \Delta S^0 + S_i^0. \tag{5}$$

2. Зависимость энтропии гидратации от радиуса иона

Латимер и Баффингтон [1] вычисляли энтропию гидратации одно- и двухвалентных катионов по уравнению (4) с постоянной 25,7, вместо 26. Ими было установлено, что приблизительно ΔS^0 зависит линейно от $\frac{1}{r}$, где r — радиус иона по Брэггу и Брэггу. В настоящее время эти радиусы признаны неправильными. Правильнее искать зависимости ΔS^0 от $\frac{1}{r}$, где r — эмпирический радиус иона по Гольдшмидту.

Установление зависимости $\Delta S^0 = f(r)$ имеет большое значение для теории энтропии растворенных ионов. Практическая ценность подобной зависимости также значительна, так как позволяет вычислять энтропии растворенных ионов, для которых нет еще экспериментальных данных. Капустинский [2] исследовал зависимость S_l^0 от радиуса иона в форме:

$$S_l^0 = \frac{A}{r} + B, \tag{6}$$

где A и B—постоянные, зависящие от знака и величины заряда иона. Зависимость (6) была применена Капустинским [3] к вычислению энтропии растворенных ионов, которые были сравнены с экспериментальными значениями. Однако внимательное рассмотрение полученных им результатов показывает, что уравнение (6) является весьма приближенным. Кроме знака и величины заряда растворенного иона, энтропия его должна зависеть и от других факторов, в первую очередь от координационного числа его. По Берналу и Фаулеру [4] ионы щелочноземельных металлов имеют в водном растворе координационное число 6, а ион бериллия — 4. Поэтому по величинам теплоты гидратации ион бериллия не укладывается в ряд ионов щелочноземельных металлов. Если мы вычислим энтропию растворенного иона бериллия по уравнению Капустинского, то получим невероятное значение $S_l^0 = -129$*. Очевидно, ион бериллия стоит особняком от ионов щелочноземельных металлов.

Мною исследована зависимость энтропии гидратации ионов ΔS^0 от радиуса их в форме:

$$\Delta S^0 = \frac{a}{r} + b, \tag{7}$$

с целью установить, не окажется ли эта зависимость более точной, чем зависимость Капустинского. Это было подтверждено на имеющемся экспериментальном материале, приведенном ниже в таблицах и на рис. 1.

На рис. 1 представлена зависимость $\frac{1}{n}\Delta S^0$, где n — валентность иона, от $\frac{1}{r}$.

Исходя из уравнения (7), энтропия растворенного иона вычислялась по уравнению:

$$S_l^0 = 6{,}863 \lg A + 26 - \left(\frac{a}{r} + b\right). \tag{8}$$

Вычисленные по этому уравнению S_l^0 помещены в предпоследней колонке таблиц; в последней колонке помещены S_l^0, вычисленные по Капустинскому. Экспериментальные значения S_l^0 помещены в третьем столбце таблиц.

Для ионов галогенов зависимость ΔS^0 от $\frac{1}{r}$ передается уравнением:

$$\Delta S^0 = \frac{78}{r} - 20{,}4. \tag{9}$$

В табл. 1 приведены данные для ионов галогенов, а также для иона H^-.

* У Капустинского [3] стоит — 2,7; это, очевидно, опечатка.

Таблица 1

Ион	S^0_{tr}	S^0_l [5]	ΔS^0	ΔS^0 Вычисл. по уравн. (9)	S^0_l Вычисл. по уравн. (8)	S^0_l Вычисл. по Капустинскому
H^-	26,0	—	—	41,0	—15,0	—10,0
F^-	34,8	— 2,3±2	37,1	38,2	— 3,4	— 7,1
Cl^-	36,6	+13,5±0,1	23,1	22,7	+13,9	+14,7
Br^-	39,1	19,7±0,2	19,4	19,4	19,7	19,3
J^-	40,4	24,3±0,5	15,1	15,1	25,3	25,4

Особенно рельефно преимущество уравнения (7) перед уравнением Капустинского выявляется на примере вычисления энтропии ионов F^- и Cl^-.

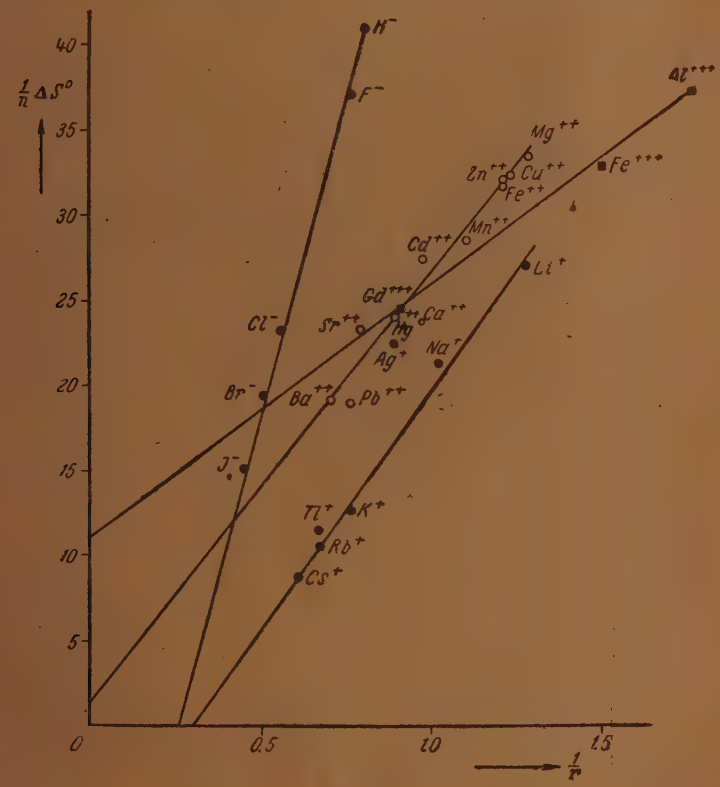


Рис. 1

Для ионов щелочных металлов зависимость ΔS^0 от $\frac{1}{r}$ передается уравнением:

$$\Delta S^0 = \frac{29}{r} - 8{,}9. \qquad (10)$$

Таблица 2 содержит данные для ионов щелочных металлов, а также Tl^+ и Ag^+.

Таблица 2

Ион	S°_{tr}	S°_{l} [5]	ΔS°	ΔS° Вычисл. по уравн. (9)	S°_{l} Вычисл. по уравн. (8)	S°_{l} Вычисл. по Капустинскому
Li^{+}	31,8	4,7 ±1	27,1	28,3	3,5	2,8
Na^{+}	35,3	14,0 ±0,4	21,3	20,7	14,6	13,7
K^{+}	36,9	24,2 ±0,2	12,7	12,9	24,0	24,9
Rb^{+}	39,3	28,7 ±0,7	10,6	10,6	28,7	28,3
Cs^{+}	40,6	31,8 ±0,6	8,8	8,7	31,9	31,0
Tl^{+}	41,9	30,5 ±0,4	11,4	10,6	31,3	28,3
Ag^{+}	40,0	17,54±0,15	22,46	16,8	23,2	20,4

Для ионов щелочных металлов и Tl^{+} уравнение (7) точнее, чем уравнение Капустинского. Отмечая, что для Li^{+} и Tl^{+} расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями превышают допустимые границы, Капустинский [3] ссылается на прежние данные Улиха. Это, однако, не является объяснением. Для иона Ag^{+} как уравнение (7), так и уравнение Капустинского дают сильное расхождение. Это расхождение было особо отмечено Капустинским [3], и он склонен считать его исключением из установленной им закономерности. Я полагаю, что ион Ag^{+} нельзя ставить в ряд ионов щелочных металлов и что для ряда Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+} уравнение (6) должно иметь численные значения коэффициентов a и b (или A и B уравнения Капустинского), отличные от численных значений этих коэффициентов для щелочных металлов. Экспериментальное определение энтропии ионов Cu^{+} и Au^{+} позволит окончательно решить этот вопрос.

Для двухвалентных катионов зависимость ΔS^{0} от $\frac{1}{r}$ определяется уравнением:

$$\Delta S^{0} = \frac{52}{r} + 1,4. \qquad (11)$$

Таблица 3

Ион	S°_{tr}	S°_{l}	ΔS°	ΔS° Вычисл. по уравн. (9)	S°_{l} Вычисл. по уравн. (8)	S°_{l} Вычисл. по Капустинскому
Mg^{++}	35,5	—31,6±3 (5)	67,1	68,1	—32,6	—31,2
Ca^{++}	37,0	—11,4±0,3 (5)	48,4	50,5	—13,5	—11,1
Sr^{++}	39,3	— 7,3±1,5 (5)	46,6	42,3	— 3,0	— 2,0
Ba^{++}	40,7	+ 2,3±0,8 (5)	38,4	37,8	+ 2,9	+ 3,4
Zn^{++}	38,5	—25,9 (6)	64,4	64,0	—25,5	—26,6
Cd^{++}	40,1	—14,8 (6)	54,9	51,9	—11,8	—12,7
Hg^{++}	41,8	— 6,5 (7)	48,3	47,8	— 7,0	— 8,4
Pb^{++}	41,9	+ 3,9±0,9 (5)	38,0	48,8	1,1	0,1
Sn^{++}	40,2	— 4,9±1 (5)	45,1	—	—	—
Mn^{++}	37,9	—19,1 (3)	57,0	58,5	—20,6	—20,3
Fe^{++}	38,0	—25,9 (5)	63,9	64,0	—26,0	—26,6
Ca^{++}	38,2	—	—	64,8	—26,6	—27,5
Ni^{++}	38,2	—	—	68,1	—25,9	—31,2
Cu^{++}	38,4	—26,5±1 (5)	64,9	64,8	—26,4	—27,5

В табл. 3 приведены данные для этих ионов. Что касается Be^{++}, то он не помещен в таблицу, так как в ряду двухвалентных катионов он занимает исключительное положение, как было указано выше; для Be^{++} по уравнению (11) получается такое же невероятное значение энтропии, как и по уравнению Капустинского.

Для двухвалентных катионов преимущество уравнения (7) перед уравнением Капустинского незначительно. Для Pb^{++} и Sr^{++} уравнение (7) дает значения энтропии, сильно отклоняющиеся от опытных величин; это было также отмечено Капустинским [3] в отношении предложенной им зависимости.

Для трехвалентных катионов формула имеет вид:

$$\Delta S^0 = \frac{45}{r} + 33. \qquad (12)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Ион	S^0_{tr}	S^0_l	ΔS^0	ΔS^0 Вычисл. по уравн. (14)	S^0_l Вычисл. по уравн. (8)	S^0_l Вычисл. по Капустинскому
Al^{+++}	35,8	—76 ±10 (5)	111,8	111,9	—76	—76
Fe^{+++}	38,0	—61 ± 5 (5)	99	100,2	—62	—62,5
Gd^{+++}	41,1	—32,5± 4 (8)	73,6	73,6	—32,5	—32

По уравнению (12) вычислены энтропии некоторых других трехвалентных катионов.

Эти значения представлены в табл. 5.

Таблица 5

Ион	S^0_{tr}	ΔS^0 Вычисл. по уравн. (12)	S^0_l Вычисл. по уравн. (8)	S^0_l Вычисл. по Капустинскому
Sc^{+++}	37,3	87,2	—50	—48
Y^{+++}	39,4	75,6	—36	—34
La^{+++}	40,7	70	—29	—28
In^{+++}	40,1	81,9	—42	—42
Ga^{+++}	38,6	105,6	—67	—69
Tl^{+++}	41,9	75,9	—34	—35
Cr^{+++}	37,8	102,3	—64	—65
Mn^{+++}	37,9	97,3	—59	—59

Для трехвалентных катионов уравнение Капустинского также хорошо применимо, как уравнение (12).

Экстраполирование коэффициентов a и b уравнения (7) с целью получить уравнение для энтропии четырехвалентных катионов вряд

ли будет правильным. Отмеченные выше аномалии (Ag^+, Be^{++}) заставляют относиться к этому с известной осторожностью.

3. Энтропия растворенных ионов в связи с положением элементов в периодической системе Менделеева

Таблица энтропий растворенных ионов, в связи с положением соответствующих элементов в периодической системе, была дана Капустинским (3). Однако Капустинским (3) не было подмечено никаких количественных закономерностей между энтропиями растворенных ионов в связи с положением их в периодической системе Менделеева. Мне кажется более отчетливой та форма сопоставления энтропии растворенных ионов, которая представлена в табл. 6.

Экспериментальные значения энтропии помещены без скобок. Значения энтропии в скобках вычислены по предыдущим формулам для ΔS^0. Значения энтропии Cr^{++} и Co^{+++} экстраполированы. О вычислении энтропии ионов, помещенных в табл. 6 в квадратных скобках, сказано ниже.

Таблица 6

Энтропия растворенных ионов

(S_1^0)

I H^+ 0				
II Ионы, имеющие конфигурацию инертных газов (с 2 или 8 электронами)				
H^- (—15) [—16]	Li^+ + 4,7 —	Be^{++} — [—51]	—	
F^- — 2,3 —	Na^+ +14 [13,7]	Mg^{++} —31,6 [—33,8]	Al^{+++} —76 [—81]	
Cl^- +13,5 —	K^+ +24,2 [24,3]	Ca^{++} —11,4 [—12,6]	Sc^{+++} (—50) [—49]	
Br^- +19,7 —	Rb^+ +28,7 [28,4]	Sr^{++} — 7,3 [— 4,4]	Y^{+++} (—36) [—37]	
J^- +25,3 —	Cs^+ +31,8 [32,1]	Ba^{++} + 2,3 [+ 3,0]	La^{+++} (—29) [—26]	
III Ионы с 18 электронами	Cu^+ — —	Zn^{++} —25,9 —	Ga^{+++} (—67) —	
	Ag^+ +17,5 —	Cd^{++} —14,8 —	In^{+++} (—42) —	
	Au^+ — —	Hg^{++} — 6,5 —	Tl^{+++} (—84) —	
IV Ионы с (18+2) электронами	— — —	Sn^{++} — 4,9 —	—	
	Tl^+ +30,5 —	Pb^{++} + 3,9 —	—	
V Переходные ионы				
Cr^{++} (—19)	Mn^{++} —19,1	Fe^{++} —25,9	Co^{++} (—27)	
Ni^{++} (—26)	Cu^{++} —26,5	—	—	
Cr^{+++} (—64)	Mn^{+++} (—59)	Fe^{+++} —61	Co^{+++} (—60)	
VI Hg^{++} +17,7 [5]				

Общие закономерности сводятся к следующему:

1) Энтропия катионов данного периода уменьшается при движении слева направо, т. е. при уменьшении радиуса иона.

2) Внутри подгруппы энтропия иона увеличивается при движении сверху вниз, т. е. при увеличении радиуса иона.

Обе закономерности вполне вытекают или из зависимости Капустинского или из зависимости (7) для ΔS^0.

3) Из ионов, которые имеют конфигурацию инертных газов, максимум энтропии находится у ионов щелочных металлов.

Объяснение этой закономерности станет возможным, если коэффициенты A и B уравнения Капустинского (или a и b уравнения (7)) будут вычислены теоретически.

Периодическая система Менделеева позволяет установить несколько интересных закономерностей для энтропии ионов, имеющих конфигурацию инертного газа. Первая имеет вид:

$$n_2 S_{l1}^0 - n_1 S_{l2}^0 = \text{const}$$

или

$$\frac{n_2}{n_1} S_{l1}^0 - S_{l2}^0 = \text{const} = \alpha_{12}, \qquad (13)$$

где n_1, n_2 — валентности катионов, S_{l1}^0, S_{l2}^0 — энтропии катионов данного периода. Эта закономерность точно вытекает из рассмотрения энтропий ионов щелочных и щелочноземельных металлов. В табл. 7 даны значения константы α уравнения (13) для трех возможных комбинаций ионов.

Таблица 7

Ионы	α_{12}	Ионы	α_{13}	Ионы	α_{23}
$Na^+ - Mg^{++}$	59,6	$Na^+ - Al^{+++}$	118,0	$Mg^{++} - Al^{+++}$	28,6
$K^+ - Ca^{++}$	59,8	$K^+ - Sc^{+++}$	112,6	$Ca^{++} - Sc^{+++}$	22,9
$Rb^+ - Sr^{++}$	64,7	$Rb^+ - Y^{+++}$	122,1	$Sr^{++} - Y^{+++}$	25,0
$Cs^+ - Ba^{++}$	61,3	$Cs^+ - La^{+++}$	124,4	$Ba^{++} - La^{+++}$	23,5

Как было указано выше, энтропия Sr^{++} сильно отклоняется как от уравнения Капустинского, так и от зависимости (7). Отмечая это несоответствие, Капустинский [3] не считал значение энтропии Sr^{++} окончательно установленным. Наши данные подкрепляют указанное соображение Капустинского. Если исключить Sr^{++}, то для константы уравнения (13) находим среднее значение, равное 60; отсюда по уравнению (13) для Sr^{++} находим $S_l^0 = -3$, что совпадает со значением, вычисленным по уравнению (6). Существование зависимости (13) для комбинаций $M^+ - M^{+++}$ и $M^{++} - M^{+++}$ служит дополнительным аргументом в пользу достоверности энтропий трехвалентных катионов, вычисленных по уравнению (14).

Эта закономерность, повидимому, может быть распространена на ионы с 18-ю электронами, хотя для окончательного подтверждения ее данных недостаточно, так как для одновалентных ионов имеется только одна экспериментальная величина, а для трехвалентных — ни одной. Вероятно, и здесь зависимость (13) будет приложима, как показывают следующие данные.

Таблица 8

Ионы	$Zn^{++} - Ga^{+++}$	28
»	$Cd^{++} - In^{+++}$	20
»	$Hg^{++} - Tl^{+++}$	27

Порядок величины константы такой же, как и для соответствующей комбинации ионов, имеющих конфигурацию инертного газа (см. табл. 6). В табл. 6 энтропия Be^{++} вычислена по уравнению (13) при значении константы, равном 60.

Вторая закономерность определяет взаимное соотношение между энтропией иона галогена и энтропиями катионов, принадлежащих к одному периоду. Она имеет вид:

$$S^0_{l(\text{м}^{+n})} - n \cdot \left(\frac{2}{3} S^0_{l(\text{x}^-)}\right) = \text{const} = \beta_n. \qquad (14)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 9.

Таблица 9

Ионы	β_1	Ионы	β_2	Ионы	β_3
$Na^+ - F^-$	15,5	$Mg^{++} - F^-$	—28,5	$Al^{+++} - F^-$	—71,4
$K^+ - Cl^-$	15,2	$Ca^{++} - Cl^-$	—29,4	$Sc^{+++} - Cl^-$	—77
$Rb^+ - Br^-$	15,6	$Sr^{++} - Br^-$	—33,6	$Y^{+++} - Br^-$	—75,4
$Cs^+ - J^-$	14,9	$Ba^{++} - J^-$	—31,4	$La^{+++} - J^-$	—79,6

И в данном случае ион Sr^{++} отклоняется от закономерности; если взять для стронция $S^0_l = -3$, то константа β_2 равняется 29,3, т. е. не выходит из ряда.

Помещенная в табл. 6 энтропия H^- вычислена по уравнению (14) при $\beta_1 = 15{,}3$; она близка к значению, вычисленному по уравнению (9) (см. табл. 5).

Из зависимости (14) как следствие вытекает зависимость (13), так что между константами α и β существует простая связь:

$$\alpha_{12} = \frac{n_2}{n_1} \beta_1 - \beta_2. \qquad (15)$$

Что эта зависимость выполняется, легко видеть из данных табл. 7 и 9. Уравнение (14) является выражением того простого факта, что энтропии катионов одинаковой валентности являются линейными функциями от энтропий ионов галогенов. Эта функциональная зависимость представлена на рис. 2.

Общее уравнение этой зависимости теперь можно легко найти. Если мы обратимся к средним значениям констант β (для β_2 — без Sr^{++}):

$$\beta_1 = +15{,}3$$
$$\beta_2 = -30$$
$$\beta_3 = -76,$$

то разность $\Delta\beta \approx 45$, примерно в три раза больше, чем β_1. Следовательно, можно положить:

$$\beta_n = \beta_0 - 3(n-1)\beta_0 = (4 - 3n)\beta_0, \qquad (16)$$

где $\beta_0 = 15{,}3$. Уравнение (14) получает следующий вид:

$$S^0_{l(\text{м}^{+n})} - n \cdot \frac{2}{3} S^0_{l(\text{x}^-)} = (4 - 3n)\beta_0, \qquad (17)$$

из которого для $S_l^0(\text{м}^{+n})$ находим:

$$S_l^0(\text{м}^{+n}) = 4\beta_0 - \frac{2}{3}\left(\frac{9}{2}\beta_0 - S_{l\,(\text{x}^-)}^0\right)n. \qquad (18)$$

Это уравнение, содержащее только одну эмпирическую постоянную β_0, позволяет вычислить энтропии всех катионов, имеющих конфигурацию инертного газа, из энтропий ионов галогенов и валентности катиона. Подставляя в уравнение (18) численное значение $\beta_0 = 15{,}3$, находим:

$$S_l^0(\text{м}^{+n}) = 61{,}2 - \left[\frac{2}{3}(68{,}9 - S_{l\,(\text{x}^-)}^0)\right]\cdot n. \qquad (19)$$

Подставляя в это уравнение энтропию данного иона галогена, мы можем вычислить энтропию всех катионов, находящихся в том же периоде, что и галоген. Полученные значения энтропии помещены в табл. 6 в квадратных скобках.

Сравнивая вычисленные величины энтропии катионов с экспериментальными значениями, приведенными в табл. 6, мы видим, что для ионов щелочных металлов вычисленные значения лежат в пре-

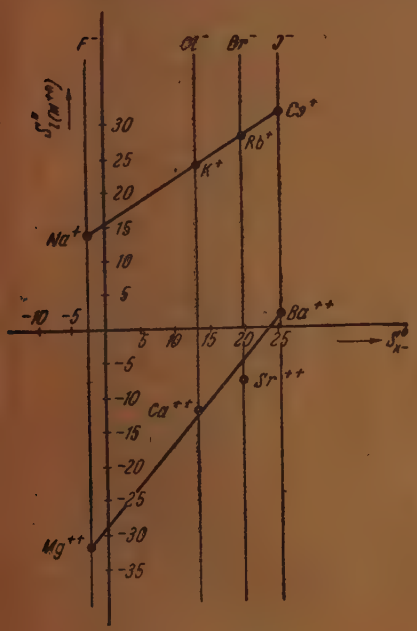


Рис. 2

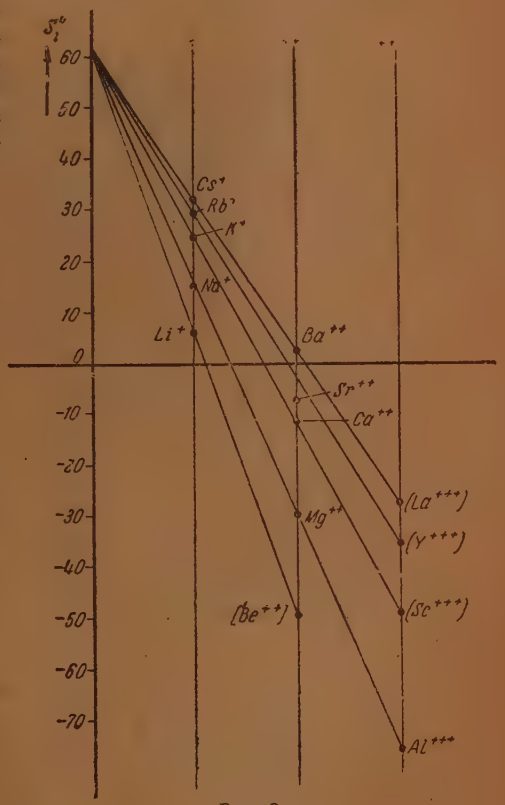


Рис. 3

делах ошибок измерения. Для двухвалентных ионов вычисленные значения не слишком отклоняются от опытных. Для Al^{+++} вычисленная энтропия лежит в пределах ошибок измерения. Мы видим, что значения энтропии катионов данного периода предопределены величиной энтропии галогена этого же периода. Согласно уравнению (21) энтропия катиона есть линейная функция заряда катиона; тангенс угла наклона

прямой определяется выражением, взятым в квадратные скобки. Для каждого периода из уравнения (19) получаем следующие уравнения для энтропии катионов:

$$\begin{aligned} &\text{Ионы типа } F^- \quad S_l^0 = 61{,}2 - 47{,}5n \\ &\text{» » } Cl^- \quad S_l^0 = 61{,}2 - 36{,}9n \\ &\text{» » } Br^- \quad S_l^0 = 61{,}2 - 32{,}8n \\ &\text{» » } I^- \quad S_l^0 = 61{,}2 - 29{,}1n \end{aligned} \tag{20}$$

Эти уравнения и послужили для вычисления энтропий катионов, представленных в табл. 6. Функциональная зависимость $S_l^0(_{M^{+n}}) = f(n)$ представлена на рис. 3, который наглядно подтверждает уравнение (19).

Уравнение (21) дает вообще связь между энтропиями ионов. Будучи написано так:

$$S_{l\,(X^-)}^0 = 68{,}9 - \frac{3}{2n}(61{,}2 - S_l^0(_{M^{+n}})),$$

оно позволяет вычислить энтропию иона галогена данного периода из энтропии катионов того же периода. В форме уравнения (15), вытекающего из (19), дается связь между энтропиями двух любых катионов. Наконец, из уравнения (19) вытекает, что разность энтропий двух катионов одинаковой валентности пропорциональна валентности иона и разности энтропий ионов галогенов тех же периодов:

$$\Delta S_l^0(_{M^{+n}}) = \frac{2}{3} n \cdot \Delta S_{l\,(X^-)}^0. \tag{21}$$

Это уравнение, как легко видеть из данных табл. 7, выполняется довольно точно.

Согласно уравнению (9), энтропии ионов галогенов могут быть вычислены при знании радиуса их. Следовательно, энтропии всех ионов, имеющих конфигурацию инертного газа, могут быть вычислены, исходя из радиусов ионов галогенов и значений энтропии каких-либо двух ионов галогенов.

4. Радиусы ионов, имеющих конфигурацию инертного газа, и положение их в периодической системе Менделеева

В настоящей работе установлена зависимость энтропии гидратации ионов от радиуса их; с другой стороны, между энтропией иона галогена и энтропиями катионов одного и того же периода существует строго количественное соотношение. Это заставило предположить, что радиусы катионов, имеющих конфигурацию инертного газа, должны находиться в функциональной зависимости от радиуса иона галогена:

$$r_{M^{+n}} = f(r_{X^-}).$$

Действительно, эту зависимость можно установить в форме:

$$\frac{1}{r_{M^{+n}}} = \frac{2+n}{2}\frac{1}{r_{X^-}} - 0{,}1\,n, \tag{22}$$

Таблица 10

Ион	r_{x^-}	Ион	r_{M^+}		Ион	$r_{M^{++}}$		Ион	$r_{M^{+++}}$	
			оп.	выч.		оп.	выч.		оп.	выч.
F^-	1,33	Na^+	0,98	0,97	Mg^{++}	0,78	0,77	Al^{+++}	0,57	0,63
Cl^-	1,81	K^+	1,33	1,37	Ca^{++}	1,06	1,10	Sc^{+++}	0,83	0,93
Br^-	1,96	Rb^+	1,49	1,50	Sr^{++}	1,27	1,22	Y^{+++}	1,06	1,02
I^-	2,20	Cs^+	1,65	1,72	Ba^{++}	1,43	1,41	La^{+++}	1.22	1,20

В табл. 10 приведены величины радиусов катионов по Гольдшмидту и вычисленные по уравнению (22), полностью подтверждающие это соотношение. Следовательно, радиусы катионов могут быть вычислены из радиусов галогенов и величины заряда катиона, т. е. зависят от положения его в периодической системе Менделеева.

Наличие функциональной зависимости (22) и позволяет перейти от уравнения (7) к уравнению (16). Для одновалентных катионов из уравнений (10) и (22) находим:

$$\beta_1 = \left[S^0_{tr\,(M^+)} - \frac{2}{3} S^0_{tr\,(x^-)}\right] + \frac{8,5}{r_{x^-}} - 1,8. \qquad (23)$$

Численные значения β_1 по этому уравнению равны: 16,7; 15,4; 15,7; 16,0, т. е. практически постоянны и в среднем $\beta_1 = 16$, что близко к среднему опытному значению $\beta_1 = 15,3$.

Для двухвалентных катионов из уравнений (11) и (22) находим:

$$\beta_2 = \left[S^0_{tr\,(M^{++})} - \frac{4}{3} S^0_{tr\,(x^-)}\right] - 18,1. \qquad (24)$$

Численные значения β_2 равны: —31,2, —32,1, —33,1; —33,4, т. е. примерно постоянны, среднее $\beta_2 = 32,7$ (среднее опытное $\beta_2 = -30$).

Интересно еще отметить, что благодаря существованию зависимости (22) энтропии катионов данной группы периодической системы могут быть представлены в виде линейной функции от величины радиуса иона галогена, принадлежащего к тому же периоду, что и катион. Точно также энтропии ионов галогенов представляют линейные функции от величин, обратных радиусу катионов любой группы, принадлежащих к тому же периоду, что и галоген. Эти зависимости приближенного характера получаются при подстановке радиусов из уравнения (22) в уравнения (6), предложенные Капустинским.

ВЫВОДЫ

1) Установлена связь между энтропией гидратации ионов и радиусом их, что позволяет вычислить энтропии еще не изученных ионов.

2) Установлена взаимная связь между энтропиями ионов, имеющих конфигурацию инертного газа, определяемая положением их в периодической системе Менделеева.

3) Установлена взаимная связь между радиусами ионов, имеющих конфигурацию инертного газа, определяемая положением их в периодической системе Менделеева.

Сельскохозяйственная Академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступила
3. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer a. R. M. Buffington, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2297, 1926. Ср. А. Ф. Капустинский, ЖФХ, 15, 1055, 1941.
2. А. Ф. Капустинский, ДАН, 30, 792, 1941.
3. А. Ф. Капустинский, ДАН, 30, 795, 1941.
4. J. D. Bernal a. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
5. W. M. Latimer, Pitzer a. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1829, 1938.
6. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 592, 1939.
7. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Eg. III, 2863, 1936.
8. Coulter a. W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2557, 1940.

ОБ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. IV

А. В. Сторонкин

§ 11. ПСЕВДОЭКСТРЕМУМЫ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ДВУХФАЗНЫХ n-КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В предшествующих сообщениях [2, 4] были подробно рассмотрены свойства двух- и многофазных систем, имеющих экстремум давления и температуры сосуществующих фаз.

Условие истинного экстремума двухфазной n-компонентной системы дается системой $(n-1)$ уравнений *

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k} = 0, \qquad (11,1)$$

где $k = 1, 2, \ldots, n-1$.

Когда система $(n-1)$ уравнений удовлетворяется, все первые производные давления (p) и температуры (T) по составу равны нулю.

Рассмотрим свойства двухфазных n-компонентных систем, для которых удовлетворяется следующая система $(n-k-1)$ уравнений:

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_j} = 0, \qquad (11,2)$$

где $j = k+1, k+2, \ldots, n-1$.

Если при некоторых значениях концентраций производная давления и температуры по концентрации j-го компонента принимает значение нуль, то мы будем говорить, что p и T системы имеют псевдоэкстремум относительно j-го компонента.

Производная $\left(\frac{dp}{dx_j}\right)_{T, x_1, \ldots, x_{j-1}, x_{j+1}, \ldots, x_{n-1}}$ будет принимать нулевые значения при тех концентрациях, которые удовлетворяют уравнению

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_j} = 0. \qquad (11,3)$$

Уравнение (11,3) назовем условием псевдоэкстремума относительно j-го компонента.

Интерпретируя его геометрически как многообразие $(n-2)$-го измерения, системы уравнений (11,1) и (11,2) можно рассматривать как уравнения пересечения многообразий псевдоэкстремумов для тех компонентов, условие псевдоэкстремумов которых содержится в системе уравнений. В этом смысле система уравнений (11,1) является уравнением точки, а система уравнений (11,2) является уравнением многообразия k-го измерения.

---

* Обозначение величин, применяемое в настоящей статье, то же, что и в предшествующих сообщениях.

Если в системе уравнений (11,2) k равно единице, то (11,2) будет уравнением кривой.

Если двухфазная n-компонентная система имеет состав, удовлетворяющий системе уравнений (11,2), то мы будем говорить, что система имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1)$, $(k+2), \ldots, (n-1)$-го компонентов.

В этом случае все производные p и T по концентрациям указанных компонентов будут равны нулю, если состав системы удовлетворяет (11,2). Система, имеющая псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности, имеет k степеней свободы относительно изменения состава, так как каждое условие псевдоэкстремума (11,3) сокращает число степеней свободы на единицу.

Если задать $(n-2)$ концентраций компонентов кроме j-го, то концентрация j-го компонента, при которой p и T будут иметь псевдоэкстремум относительно этого компонента, находится из уравнения (11, 3).

Если задать концентрации $1, 2, \ldots, k$-го компонентов, то из системы уравнений (11,2) можно найти значения концентраций $(k+1)$, $(k+2), \ldots, (n-1)$-го компонентов, при которых p и T обладают псевдоэкстремумом $(n-k-1)$-й кратности.

Если p при $T=\text{const}$ представить как многообразие $(n-1)$-го измерения в n-мерном пространстве, то наличие псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности указывает на существование на p-многообразии хребта или лощины, обнаруживаемых при пересечении p-многообразия многообразиями вида:

$$\begin{gathered} x_1 = c_1 \\ \cdots\cdots \\ x_{j-1} = c_{j-1} \\ x_{j+1} = c_{j+1} \\ \cdots\cdots \\ x_{n-1} = c_{n-1}, \end{gathered} \tag{11,4}$$

где $j=k+1$, $k+2, \ldots, n-1$, и $c_1, \ldots, c_{j-1}, c_{j+1}, \ldots, c_{n-1}$ суть постоянные.

То же следует относительно T при постоянстве p. Необходимо только помнить, что псевдоэкстремумы для p и T существуют всегда совместно, но имеют противоположный характер, т. е. когда, например, p имеет псевдомаксимум $(n-k-1)$-й кратности, T имеет псевдоминимум той же кратности и относительно тех же компонентов, если

$$v'' - v' - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)_{p,\, T,\, x_k}$$

и

$$\eta'' - \eta' - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{p,\, T,\, x_k}$$

имеют одинаковые знаки.

Кроме того, следует иметь в виду, что применение условия псевдоэкстремума (11,2) подразумевает исследование такого рода пространственных складок на p- и T-многообразиях, которые в сечениях (11,4) дают кривые, точки экстремума которых имеют одну „горизонтальную" касательную. О возможности существования и физическом смысле таких складок будет сказано позднее.

Исследуем свойства двухфазных n-компонентных систем, имеющих псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности.

С помощью условия псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности (11,2) возможно выразить разности концентраций $(x_j'' - x_j')$ для тех компо-

нентов, относительно которых имеются псевдоэкстремумы, через разности $(x_i'' - x_i')$—для компонентов, относительно которых нет псевдоэкстремумов. Определителем системы (11,2) будет определитель $(n-k-1)$-го порядка.

$$\Delta_{n-k-1} = \begin{vmatrix} \zeta_{k+1,\,k+1} & \zeta_{k+1,\,k+2} & \cdots & \zeta_{k+1,\,n-1} \\ \zeta_{k+2,\,k+1} & \zeta_{k+2,\,k+2} & \cdots & \zeta_{k+2,\,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,\,k+1} & \zeta_{n-1,\,k+2} & \cdots & \zeta_{n-1,\,n-1} \end{vmatrix} \qquad (11,5)$$

Так как Δ_{n-k-1} является диагональным минором определителя Δ'_{n-1}, то, согласно критерию стабильности Гиббса [1],

$$\Delta_{n-k-1} > 0. \qquad (11,6)$$

Ради краткости вместо $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}$ введен символ ζ_{ik}.

Решая систему уравнений (11,2), находим:

$$x_j'' - x_j' = -\frac{1}{\Delta_{n-k-1}} \sum_{i=1}^{k} (x_i'' - x_i') \cdot \Delta_{n-k-1}^{(i,\,j)}; \qquad (11,7)$$

где $j = k+1, k+2, \ldots, n-1$ и $\Delta_{n-k-1}^{(i,\,j)}$ — определитель $(n-k-1)$-го порядка, полученный из Δ_{n-k-1} заменой j-й вертикали $(k+1 \leqslant j \leqslant n-1)$ на i-ю вертикаль $(1 \leqslant i \leqslant k)$ матрицы:

$$\begin{vmatrix} \zeta_{k+1,\,1} & \zeta_{k+1,\,2} & \cdots & \zeta_{k+1,\,n-1} \\ \zeta_{k+2,\,1} & \zeta_{k+2,\,2} & \cdots & \zeta_{k+2,\,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,\,1} & \zeta_{n-1,\,2} & \cdots & \zeta_{n-1,\,n-1} \end{vmatrix} \qquad (11,8)$$

В силу (11, 2) условие равновесия двухфазной n-компонентной системы (2,28) [2] принимает вид:

$$\left\{ v'' - v' - \sum_{l=1}^{n-1} (x_l'' - x_l') \left(\frac{\partial v}{\partial x_l} \right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} dp =$$

$$= \left\{ \eta'' - \eta' - \sum_{l=1}^{n-1} (x_l'' - x_l') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_l} \right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} dT +$$

$$+ \sum_{l=1}^{n-1} \sum_{s=1}^{k} (x_l'' - x_l') \cdot \zeta_{ls} dx_s. \qquad (11,9)$$

В правую часть этого уравнения подставим значения $(x_j'' - x_j')$ из формулы (11,7):

$$\left\{ v'' - v' - \sum_{l=1}^{n-1} (x_l'' - x_l') \left(\frac{\partial v}{\partial x_l} \right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} \cdot dp =$$

$$= \left\{ \eta'' - \eta' - \sum_{l=1}^{n-1} (x_l'' - x_l') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_l} \right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} \cdot dT + \qquad (11,10)$$

$$+ \frac{1}{\Delta_{n-k-1}} \sum_{s=1}^{k} dx_s \sum_{i=1}^{k} (x_i'' - x_i') \cdot \left\{ \zeta_{si} \cdot \Delta_{n-k-1} - \sum_{j=k+1}^{n-1} \zeta_{sj} \Delta_{n-k-1}^{(i,\,j)} \right\}.$$

Если в определителе $\Delta_{n-k-1}^{(i,j)}$ i-ю вертикаль переставить на первое место слева, то получим новый определитель $\delta_{n-k-1}^{(i,j)}$, причем

$$\Delta_{n-k-1}^{(i,j)} = (-1)^{j-k-1} \cdot \delta_{n-k-1}^{(i,j)}. \tag{11,11}$$

Теперь легко заметить, что выражение

$$\zeta'_{si}\Delta - \sum_{j=k+1}^{n-1} \zeta_{sj} \cdot \Delta_{n-k-1}^{(i,j)}$$

является разложением определителя $(n-k)$-го порядка

$$\Delta_{n-k}^{(s,i)} = \begin{vmatrix} \zeta_{si} & \zeta_{s,k+1} & \zeta_{s,k+2} \cdots & \zeta_{s,n-1} \\ \zeta_{k+1,i} & \zeta_{k+1,k+1} & \zeta_{k+1,k+2} \cdots & \zeta_{k+1,n-1} \\ \zeta_{k+2,i} & \zeta_{k+2,k+1} & \zeta_{k+2,k+2} \cdots & \zeta_{k+2,n-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \zeta_{n-1,i} & \zeta_{n-1,k+1} & \zeta_{n-1,k+2} \cdots & \zeta_{n-1,n-1} \end{vmatrix} \tag{11,12}$$

по элементам его s-й строки.

Таким образом, окончательно находим:

$$\left\{ v'' - v' - \sum_{l=1}^{n-1} (x''_l - x'_l) \left(\frac{\partial v}{\partial x_l}\right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} \cdot dp =$$

$$= \left\{ \eta'' - \eta' - \sum_{l=1}^{n-1} (x''_l - x'_l) \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_l}\right)_{p,\,T,\,x_k} \right\} \cdot dT + \tag{11,13}$$

$$+ \frac{1}{\Delta_{n-k-1}} \sum_{i=1}^{k} \sum_{s=1}^{k} (x''_i - x'_i) \cdot \Delta_{n-k}^{(s,i)} \cdot dx_s$$

Определитель $\Delta_{n-k}^{(s,i)}$, вообще говоря, может иметь любой знак и лишь при $s = i$ $\Delta_{n-k}^{(s,i)}$ будет всегда положительным, так как в этом случае он является диагональным минором определителя (3,13) [2].

Уравнение (11,13) дает условие равновесия n-компонентной двухфазной системы, когда она имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1)$, $(k+2)$, ..., $(n-1)$-го компонентов. Из (11,13) легко найти значение производной p и T по концентрациям тех компонентов, относительно которых нет псевдоэкстремумов, а именно:

$$\left(\frac{dp}{dx_s}\right)_{\beta_1} = \frac{\sum_{i=1}^{k} (x''_i - x'_i) \cdot \Delta_{n-k}^{(s,i)}}{\Delta_{n-k-1} \cdot \left\{ v'' - v' - \sum_{l=1}^{n-1} (x''_l - x'_l) \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x_l}\right)_{p,\,T,\,x_k} \right\}}, \tag{11,14}$$

где индекс β_1 указывает, что производная берется при условиях:

$$\begin{aligned} T &= \text{const} \\ x_1 &= c_1 \\ &\cdots\cdots \\ x_{s-1} &= c_{s-1} \\ x_{s+1} &= c_{s+1} \\ &\cdots\cdots \\ x_k &= c_k \end{aligned} \tag{11,15}$$

и когда состав системы удовлетворяет условию псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности (11,2). Производная (11,14) характеризует изменение p при изменении концентрации s-го компонента, когда система обладает псевдоэкстремумом $(n-k-1)$-й кратности.

Докажем следующую теорему:

Если давление и температура двухфазной n-компонентной системы имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1)$, $(k+2), \ldots, (n-1)$-го компонентов, то химические потенциалы этих и n-го компонентов при изменении состава системы, в согласии с условиями псевдоэкстремума (11,2), будут изменяться на одинаковые величины.

Действительно, если

$$D\mu_{k+1} = D\mu_{k+2} = \ldots = D\mu_n, \tag{11,16}$$

то, согласно (2,19) [2], имеем:

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{k+1}}\right) = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{k+2}}\right) = \ldots = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}\right) = 0. \tag{11,17}$$

Если эту систему уравнений представить в развернутой форме аналогично системе уравнений (8,6) [3], то возможно $dx_{k+1}, dx_{k+2}, \ldots, dx_{n-1}$ выразить через $dx_1, dx_2, \ldots, dx_k$. Определителем системы $(n-k-1)$ уравнений (11,17) является Δ_{n-k-1}.

Таким образом, получаем:

$$dx_j = \frac{1}{\Delta_{n-k-1}} \cdot \sum_{i=1}^{k} (-1)^{j-k} \cdot \delta_{n-k-1}^{(i,j)} \cdot dx_i, \tag{11,18}$$

где определитель $\delta_{n-k-1}^{(i,j)}$ удовлетворяет формуле (11,11). Если в условии равновесия (2,28) [2] все $dx_j (k+1 \leqslant j \leqslant n-1)$ выразить по формуле (11,18) через $dx_i (1 \leqslant i \leqslant k)$, то опять получим условие равновесия двухфазной n-компонентной системы (11,13).

Следовательно, условие псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности (11,2) эквивалентно условию (11,16), т. е. условию одинакового изменения величин химических потенциалов тех компонентов, относительно которых имеется псевдоэкстремум. Таким образом, теорема доказана.

Обозначим комбинацию условий (11,15) и (11,16) через α_1. Тогда

$$\left(\frac{dp}{dx_s}\right)_{\beta_1} = \left(\frac{dp}{dx_s}\right)_{\alpha_1}. \tag{11,19}$$

Доказанная теорема имеет следующий физический смысл: если состав системы такой, что она имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности, то компоненты, относительно которых имеется псевдоэкстремум, и n-й компонент в термодинамическом отношении образуют как бы один простой компонент.

Однако из этого не следует, что состав такого сложного компонента является одинаковым в обеих сосуществующих фазах.

Поэтому n-компонентная система, которая имеет состав, удовлетворяющий условию псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности, ведет себя в термодинамическом отношении как $(k+1)$-компонентная система. В частности, когда k равно нулю, т. е. когда псевдоэкстремум становится истинным экстремумом, система ведет себя в термодинамическом отношении как однокомпонентная система, так как химические потенциалы всех n-компонентов изменяются на одинаковые величины (равные нулю).

Следовательно, если на p и T-многообразиях имеются хребты и лощины, то на них существуют геометрические места, соответствующие

таким состояниям n-компонентной системы, в которых последняя ведет себя в термодинамическом отношении как более простая система, как система, состоящая из меньшего числа компонентов.

Так как знание этих геометрических мест позволяет охарактеризовать во многих отношениях строение поверхностей, то этот факт имеет большое значение.

Так как в уравнении (2,28) [2] член

$$\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\cdot dx_k$$

можно рассматривать как работу, совершаемую при переходе бесконечно малого количества смеси из фазы состава $x_1', x_2', \ldots, x_{n-1}'$ в фазу состава $x_1'', x_2'', \ldots, x_{n-1}''$, то выражение

$$\sum_{i=1}^{n-1}(x_i'' - x_i')\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}\cdot dx_k$$

можно рассматривать как работу переноса бесконечно малого количества k-го компонента из первой фазы во вторую.

Поэтому, если относительно данного компонента имеется псевдоэкстремум, т. е. при некоторых составах выполняется уравнение (11,3), то работа переноса данного компонента из одной фазы в другую, когда состав системы удовлетворяет условию псевдоэкстремума, равна нулю.

В предшествующих выводах предполагалось, что p и T являются функциями состава какой-то одной из двух сосуществующих фаз. В связи с этим возникает следующий вопрос: если p и T, рассматриваемые как функции состава одной фазы, имеют псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности, то будут ли p и T иметь псевдоэкстремум, если они рассматриваются как функции состава другой сосуществующей фазы? Было доказано, что условия (11,2) и (11,17) эквивалентны. Но если, например, для первой фазы выполняется условие (11,17), то оно выполняется и для второй фазы, сосуществующей с первой, так как

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_j}\right)' = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_j}\right)'', \tag{11,20}$$

где $j = k+1,\ k+2, \ldots, n-1$.

Поэтому, если p и T, рассматриваемые как функции состава одной из двух сосуществующих фаз, имеют псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности относительно $(k+1), (k+2), \ldots, (n-1)$-го компонентов, то p и T будут иметь псевдоэкстремум той же кратности и относительно тех же компонентов, когда они рассматриваются как функции состава другой сосуществующей фазы.

Следовательно, все ранее выведенные соотношения можно выражать в величинах, относящихся как к одной, так и к другой сосуществующей фазе. Необходимо отметить, что производные типы $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}$ для различных фаз имеют различные значения. Как известно, в случае истинного экстремума ζ'- и ζ''-поверхности имеют соприкасание первого порядка, т. е. в точке соприкасания эти поверхности не пересекаются. Поэтому и для сосуществующих фаз одинакового состава эти производные также имеют различные величины. Если относительно j-го компонента имеется псевдоэкстремум, то уравнение (11,3) можно написать для обеих сосуществующих фаз. Но в силу доказанного они не могут быть различными уравнениями.

Следовательно, имеем:

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_j}\right)' \cdot \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_k \partial x_j}\right)'' = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_j}\right)'' \cdot \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_k \partial x_j}\right)', \qquad (11,21)$$

где i и k принимают значения от единицы до $n-1$. Если же система имеет псевдоэкстремум $(n-k-1)$-й кратности, то, применив уравнения (11,7) к обеим сосуществующим фазам, найдем:

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \left\{ \left(\frac{\Delta_{n-k-1}^{(i,j)}}{\Delta_{n-k-1}}\right)'' - \left(\frac{\Delta_{n-k-1}^{(i,j)}}{\Delta_{n-k-1}}\right)' \right\} = 0, \qquad (11,22)$$

где $j = k+1, k+2, \ldots, n-1$. Так как разности $(x_i'' - x_i')$ могут изменяться независимо, то (11,22) будет тождественно выполняться лишь при условии

$$\left(\frac{\Delta_{n-k-1}^{(i,j)}}{\Delta_{n-k-1}}\right)' = \left(\frac{\Delta_{n-k-1}^{(i,j)}}{\Delta_{n-k-1}}\right)'', \qquad (11,23)$$

где $j = k+1, k+2, \ldots, n-1$.

Следовательно, отношение указанных определителей является фазовым инвариантом. Поэтому уравнения (11,17) следует рассматривать как дифференциальную форму условия псевдоэкстремума $(n-k-1)$-й кратности (11,2). Интегрирование этих уравнений при постоянстве p и T по составу в пределах составов сосуществующих фаз дает в силу (11,23) интегральную форму условия псевдоэкстремума (11,2).

§ 12. ПСЕВДОБИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ КРИВЫЕ

Исследуем свойства системы, когда она имеет псевдоэкстремум $(n-2)$-й кратности относительно $2, 3, \ldots, (n-1)$-го компонентов.

Тогда условие псевдоэкстремума (11,2) будет содержать $(n-2)$ уравнений, и только одна концентрация может изменяться независимо.

Поэтому (11,2) при $k=1$ можно рассматривать, как уравнение кривой в $(n-1)$-мерном пространстве, по которой изменяется состав системы, имеющей псевдоэкстремум $(n-2)$-й кратности.

В силу (11, 16) при изменении состава системы, согласно уравнению этой кривой, химические потенциалы $2, 3, \ldots, n$-го компонентов будут изменяться на одинаковую величину. Поэтому такая система будет вести себя в термодинамическом отношении, как бинарная система, состоящая из первого компонента и смешанного компонента, обладающего свойством простого компонента.

Такие n-компонентные системы мы будем называть псевдобинарными, а кривые, по которым изменяются их составы,—кривыми составов псевдобинарных систем.

Так как

$$\sum_{i=1}^{n} x_i D\mu_i = 0, \qquad (12,1)$$

то в силу (11, 16) при $k=1$

$$D\mu_j = -\frac{x_1}{1-x_1} D\mu_1, \qquad (12,2)$$

где $j = 2, 3, \ldots, n-1$.

Таким образом, при изменении состава по кривой составов псевдобинарных систем химический потенциал компонента, относительно которого нет псевдоэкстремума, всегда изменяется в противоположном направлении по сравнению с изменением химических потенциалов всех остальных компонентов, относительно которых имеется псевдоэкстремум.

Согласно (11, 14), для псевдобинарной системы имеем:

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_{\beta_1} = \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}} \frac{x_1'' - x_1'}{v'' - v' \sum\limits_{e=1}^{n-1} \left(x_e'' - x_e'\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x_e}\right)_{p,\ T,\ x_k}}, \tag{12,3}$$

для компонента, относительно которого нет псевдоэкстремума, а для всех остальных компонентов

$$\left(\frac{dp}{dx_j}\right)_{\beta} = 0, \tag{12,4}$$

где $j = 2,3, \ldots, n-1$.

Формула (12,3) характеризует изменение общего давления системы, когда ее состав изменяется по кривой составов псевдобинарных систем.

Из нее непосредственно следует, что общее давление двухфазной n-компонентной системы при изменении ее состава по кривой составов псевдобинарных систем подчиняется тем же законам, что и общее давление истинной бинарной системы. Действительно, для систем, вторая фаза которых является паром, знак производной (12.3) целиком определяется знаком разности $(x_1'' - x_1')$, так как

$$\Delta_{n-1} > 0; \ \Delta_{n-2} > 0 \tag{12,5}$$

и

$$v'' - v' \sum_{e=1}^{n-1} \left(x_e'' - x_e'\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x_e}\right)_{p,\ T,\ x_k} > 0. \tag{12,6}$$

Так как, согласно (11, 7),

$$x_j'' - x_j' = -\frac{\Delta_{n-2}^{(1,\ j)}}{\Delta_{n-2}} (x_1'' - x_1'), \tag{12,7}$$

где $j = 2,3, \ldots, n-1$, то при равенстве концентраций первого компонента в обеих фазах сосуществующие фазы имеют одинаковый состав относительно всех компонентов.

В этом случае система имеет истинный экстремум, и составы сосуществующих фаз одинаковые.

Если же первый компонент содержится во второй фазе в бо́льшем количестве, чем в первой фазе, то при движении по кривой составов псевдобинарных систем в направлении увеличения концентрации первого компонента общее давление системы будет возрастать, и наоборот.

Таким образом, псевдобинарная система подчиняется общим законам Гиббса-Коновалова.

Ранее [3] было доказано, что термодинамика ничего не может сказать относительно характера изменения давления n-компонентной системы ($n \geqslant 3$) при изменении ее состава даже в качественном отношении. При этом было выведено термодинамическое условие α (8,4), при котором оба закона Коновалова применимы к n-компонентным системам.

Это условие α тождественно условию существования псевдоэкстремума p и T $(n-2)$-й кратности (11,2).

Следовательно, на кривой составов псевдобинарных систем выполняется условие α, т. е. условие применимости обоих законов Коновалова к n-компонентным системам ($n \geqslant 3$).

Из предшествующего непосредственно следует, что состав, соответствующий истинному экстремуму, может находиться только на кривой составов псевдобинарных смесей. Действительно, условие истинного экстремума дается системой уравнений (11,1).

Как было указано, (11,1) можно рассматривать как уравнение точки в $(n-1)$-мерном пространстве. В зависимости от целей и удобства рассмотрения мы всегда можем рассматривать эту точку как точку пересечения нескольких многообразий составов. В частности, ее можно рассматривать как точку пересечения кривой составов псевдобинарных систем, уравнением которой является

$$\sum_{i=}^{-1} (x_i'' - x_i') \frac{\partial^2 \zeta}{} = 0, \tag{12,8}$$

где $j = 2, 3, \ldots, n-1$, и многообразия составов $(n-2)$-го измерения

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i'' - x_i') \frac{\partial^2 \zeta}{} = 0. \tag{12,9}$$

Из (11,1) следует, что всякая n-компонентная двуфазная система, имеющая истинный экстремум p и T, имеет $(n-1)$ кривых составов псевдобинарных систем, которые пересекаются в точке, соответствующей составу истинного экстремума. Однако для нахождения точки экстремума достаточно исследовать пересечение лишь любых двух кривых составов псевдобинарных систем, так как положение всех остальных кривых будет уже определенным.

Таким образом, для возникновения истинного экстремума достаточно, чтобы две какие-нибудь кривые составов псевдобинарных систем пересекались.

Для трехкомпонентных систем это условие будет необходимым и достаточным.

Точка, соответствующая составу истинного экстремума и являющаяся общей точкой всех $(n-1)$ кривых составов псевдобинарных систем, делит каждую кривую на две части, где знаки производной p и T по концентрации того компонента, относительно которого нет псевдоэкстремума, противоположные. Но так как знак этой производной типа (12,3) целиком определяется знаком разности $(x_i'' - x_i')$, то распределение этого компонента между сосуществующими фазами, лежащими по сторонам от истинного экстремума, будет противоположным: системы, лежащие по одну сторону от истинного экстремума, будут иметь бо́льшую концентрацию компонента, относительно которого нет псевдоэкстремума, в одной фазе, а системы, лежащие по другую сторону от истинного экстремума, будут иметь бо́льшую концентрацию этого же компонента в другой фазе. Совершенно очевидно, что общая концентрация сложного компонента $\sum_{j=2}^{n} x_j$ будет больше в той фазе, которая беднее компонентом, относительно которого нет псевдоэкстремума.

В точке истинного экстремума распределение всех компонентов между сосуществующими фазами одинаковое.

Если компонент, относительно которого нет псевдоэкстремума на данной кривой составов псевдобинарных систем, содержится только в первой фазе, то производная (12,3) будет всегда отрицательной;

если же этот компонент содержится только во второй фазе, то производная будет всегда положительной.

Отсюда вытекает существенный вывод: если компонент, относительно которого нет псевдоэкстремума, находится только в одной из сосуществующих фаз, то при движении по кривой составов псевдобинарных систем p и T будут всегда изменяться монотонно, т. е. или убывать или возрастать (когда p возрастает, то T убывает, и наоборот).

Здесь опять проявляется полная аналогия в свойствах истинных и псевдобинарных смесей. Увеличение, например, концентрации нелетучего компонента в бинарной смеси всегда вызывает уменьшение упругости пара; то же наблюдается в псевдобинарных смесях, в то время как в любых других n-компонентных системах это правило не выполняется.

Так как в этом случае производная p и T по концентрации компонента, относительно которого нет псевдоэкстремума, не может стать равной нулю, то образование истинного экстремума невозможно. Если даже один компонент системы отсутствует в одной из сосуществующих фаз, то такая двухфазная n-компонентная система не может иметь истинный экстремум.

Следовательно, если такая система имеет несколько кривых составов псевдобинарных систем, то ни одна из них не пересекается с любой другой. Как следует из (11, 13), условие равновесия псевдобинарных систем имеет следующий вид:

$$A_p \cdot dp = A_T \cdot dT + \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}} (x_1'' - x_1') \, dx_1, \tag{12.10}$$

где A_p и A_T — множители соответственно при dp и dT в уравнении (11,13).

Если (12,10) выполняется в величинах данной фазы, то оно выполняется в величинах и другой сосуществующей фазы. Поэтому возможно один раз уравнение (12,10) написать для первой фазы, а второй раз — для второй сосуществующей фазы.

Тогда отношение этих уравнений дает:

$$\frac{A_p''}{A_p'} = \frac{\Delta_{n-1}''}{\Delta_{n-2}''} \cdot \frac{\Delta_{n-2}'}{\Delta_{n-1}'} \cdot \frac{dx_1''}{dx_1'}. \tag{12,11}$$

Для систем, одна из фаз которых является паром, получаем

$$\frac{dx_1''}{dx_1'} > 0. \tag{12,12}$$

Для псевдобинарных систем формула (11,18) принимает вид:

$$dx_j = -\frac{\Delta_{n-2}^{(1,j)}}{\Delta_{n-2}} \cdot dx_1, \tag{12,13}$$

где $j = 2,3, \ldots, n-1$.

Сравнение с (12,7) дает

$$\frac{x_i'' - x_i'}{x_1'' - x_1'} = \frac{dx_j}{dx_1}, \tag{12,14}$$

где $j = 2,3, \ldots, n-1$, или вообще

$$\frac{x_j'' - x_j'}{x_i'' - x_i'} = \frac{dx_j}{dx_i}. \qquad (12,15)$$

Следовательно, при движении по кривой псевдобинарных систем концентрации всех компонентов изменяются в таком соотношении, в каком находятся их разности для сосуществующих фаз. Так как уравнение (12,15) можно применить к обеим фазам, то имеем, согласно (12,12):

$$\frac{dx_j''}{dx_j'} = \frac{dx_i'}{dx_i''} > 0. \qquad (12,16)$$

Следовательно, при движении по кривой составов псевдобинарных систем концентрации всех компонентов изменяются в обеих фазах в одном и том же направлении.

Правило (12,15) оказывает существенную помощь при исследовании расположения кривых составов псевдобинарных систем.

Сформулируем кратко свойства псевдобинарных n-компонентных двуфазных систем. Эти системы:

а) обладают псевдоэкстремумом относительно $(n-2)$ компонентов;

б) имеют две степени свободы;

в) компоненты, относительно которых имеется пседоэкстремум, ведут себя в термодинамическом отношении как один простой компонент;

г) подчиняются обоим законам Гиббса-Коновалова;

д) концентрации всех компонентов изменяются в таком соотношении, в каком находятся их разности для сосуществующих фаз;

е) если компонент, относительно которого нет псевдоэкстремума, содержится только в одной фазе, то p и T изменяются монотонно и не могут проходить через экстремум. Наконец, из вышесказанного можно сделать следующий вывод:

Если n-компонентная двуфазная система не имеет ни одной кривой составов псевдобинарных смесей, то данная система, вообще говоря, не подчиняется второму закону Гиббса-Коновалова (относительно характера изменения p и T системы при изменении ее состава) при всех возможных ее составах; если эта система имеет одну или несколько кривых составов псевдобинарных систем, то она подчиняется второму закону Гиббса-Коновалова лишь при тех составах, которые соответствуют кривым составов псевдобинарных систем.

Отметим, что в трехкомпонентных системах единственными возможными многообразиями составов псевдоэкстремумов являются кривые составов псевдобинарных систем.

Поэтому кривые составов псевдобинарных систем особенно полезны при исследовании трехкомпонентных двухфазных систем.

Ленинградский ордена Ленина
Государственный университет
Лаборатория физической химии

Поступила
3. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Gibbs, The scientific papers, 1, 105, 1906.
2. A. Storonkin, Acta physicochimica URSS, XIII, 505, 1940; журн. физ. химии, XV, 50, 1941.
3. А. Сторонкин, Журн. физ. химии, XV, 68, 1941.
4. А. Сторонкин, Журн. физ. химии, XV, 959, 1941.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

А. Х. Брегер

Автором и Жуховицким было показано [1, 2], что учет роли поверхности при суммировании энергии собственных колебаний ограниченного тела приводит к вычислению поверхностного сгущения этой энергии. Для случая электронного газа этот расчет дал возможность сформулировать теорию поверхностного натяжения металлов [1]. Для энергии акустических колебаний на этом пути было получено уравнение, описывающее зависимость теплоемкости твердых тел от их удельной поверхности [2]. В работе [3] была показана независимость рассматриваемого поверхностного сгущения от формы тела.

В данной работе дано решение аналогичной задачи, возникающей при вычислении энергии излучения абсолютно черного тела.

Для простоты рассмотрим куб с ребром l, ограниченный металлическими (полностью отражающими) стенками. Как показывает теория электромагнитного поля [4], в таком кубе возможны следующие стоячие волны, удовлетворяющие краевым условиям на границе металла:

$$
\begin{aligned}
E_x &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\,(l_1\cdot\cos 2\pi\nu t + l'_1\cdot\sin 2\pi\nu t)\\
E_y &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\,(l_2\cdot\cos 2\pi\nu t + l'_2\cdot\sin 2\pi\nu t)\\
E_z &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi z}{l}\,(l_3\cos 2\pi\nu t + l'_3\cdot\sin 2\pi\nu t)\\
H_x &= \sin\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi z}{l}\,(h_1\cdot\sin 2\pi\nu t - h'_1\cdot\cos 2\pi\nu t)\\
H_y &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\sin\frac{b\pi y}{l}\cdot\cos\frac{c\pi y}{l}\,(h_2\cdot\sin 2\pi\nu t - h'_2\cdot\cos 2\pi\nu t)\\
H_z &= \cos\frac{a\pi x}{l}\cdot\cos\frac{b\pi y}{l}\cdot\sin\frac{c\pi z}{l}\,(h_3\cdot\sin 2\pi\nu t - h'_3\cos 2\pi\nu t),
\end{aligned}
\tag{1}
$$

где E_x, E_y, E_z — составляющие вектора силы электрического поля,
H_x, H_y, H_z — составляющие вектора силы магнитного поля,
a, b, c — целые числа,
l_1, l_2, l_3, l'_1, l'_2, l'_3, h_1, h_2, h_3, h'_1, h'_2, h'_3 — постоянные.

Частота колебания ν определяется уравнением:

$$\nu^2 = \frac{c'^2}{4l^2}(a^2+b^2+c^2), \tag{2}$$

где c' — скорость света.

Существенно отметить, что числа a, b, c могут принимать любые целые положительные значения, включая нуль.

Если теперь, следуя Релею и Джинсу [5, 6], построить решетку чисел a, b, c и провести вместо интегрирования суммирование [по методу, развитому нами ранее (см. 1, 2)], ограничиваясь в выражении для объемной плотности энергии первым членом разложения по $\frac{1}{l}$, то в окончательном выражении возникают члены, происхождение которых обусловлено тем, что квантовые числа a, b, c могут принимать нулевые значения. Такой расчет приводит к следующему выражению для объемной плотности энергии излучения с данной частотой ν:

$$dU(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c'^3\left(e^{\frac{h\nu}{KT}}-1\right)}+\frac{\pi h\nu^2 d\nu}{c'^2\left(e^{\frac{h\nu}{KT}}-1\right)}\frac{F}{U}\text{ эрг}, \tag{3}$$

где F — поверхность рассматриваемого куба, а U — его объем.

Укажем, что первый член уравнения (3) представляет собой известную формулу Планка для излучения абсолютно черного тела. Очевидно, что уравнение (3) содержит эту формулу как частный случай для тел с небольшой удельной поверхностью.

Легко вычислить суммарную плотность излучения черного тела при данной температуре:

$$U=\int_0^\infty dU(\nu)=\alpha T^4+\frac{2\pi^4 k^3}{25,7943\cdot c'^3 h^2}\frac{F}{U}T^3, \tag{4}$$

или:

$$U=7,63\cdot 10^{-15}T^4+0,512\cdot 10^{-15}\frac{F}{U}T^3, \tag{4^1}$$

где α — константа Стефана-Больцмана,

$$k=\frac{R}{N_A},$$

R — газовая постоянная,

$$N_A=6,02\cdot 10^{23},$$

$\frac{F}{U}$ выражается в см$^{-1}$.

Таким образом, уравнение (4) показывает, что энергия излучения, заполняющего некоторую полость, зависит не только от объема*, но и от поверхности, ограничивающей эту полость. Другими словами, мы имеем здесь дело с полным аналогом поверхностного натяжения, величина которого в данном случае выражается уравнением:

$$\sigma=0,512\cdot 10^{-15}T^3\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}. \tag{5}$$

Оценка величины второго члена в уравнении (4) показывает, что если длина ребра полости равна 10^{-3} см, то дополнительная энергия, необходимая для заполнения ее излучением, составляет при 1000° K около 50% объемной энергии, а при комнатной температуре — 60%. При температуре 10^6 градусов размер полости должен быть 10^{-6} см, для того чтобы поверхностный эффект составлял 50%.

Поверхностное натяжение излучения может иметь практическое значение при рассмотрении энергии или давления излучения при чрез-

* Первый член уравнений (4) представляет собой обычное уравнение Стефана-Больцмана для излучения черного тела.

вычайно высоких температурах**. В частности, при температуре 10^6 градусов оно составляет, как легко вычислить по уравнению (5), около 500 дин/см, что отвечает поверхностному натяжению обычного твердого тела. Наличие поверхностного натяжения излучения означает существование анизотропии в давлении света вблизи поверхности полости. Следует отметить, что все вышеизложенное характеризует поверхностное натяжение излучения на границе с металлом.

В первой работе [1] нами было рассмотрено поверхностное сгущение энергии собственных колебаний для случая ансамбля частиц, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака (электронный газ); в данной работе приведены результаты аналогичного расчета для случая ансамбля частиц, которые описываются статистикой Бозе-Эйнштейна (фотонный газ). Отсюда следует, что идеальный газ при достаточно низкой температуре (когда имеет место его вырождение) также будет иметь поверхностное натяжение независимо от того, какой статистике он подчиняется при этих условиях.

Выражаю благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ряд ценных указаний, сделанных при обсуждении результатов настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Проведено вычисление энергии электромагнитных колебаний с учетом наличия поверхности тела по методу, развитому автором и Жуховицким ранее.

2. Показано, что для случая абсолютно черного тела, ограниченного металлом, такой расчет приводит к вычислению положительного натяжения излучения.

Москва

Поступила
28. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

. А. Брегер, А. Жуховицкий, Журн. физ. химии **20**, 355, 1946.
. А. Брегер, А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, 20, 1459, 1946.
3. А. Брегер, Журн. физ. химии, **21**, 623, 1947.
4. М. Планк, «Теория теплового излучения», Москва, 1935.
5. Rayleigh, Nature **72**, 54, 243, 1905.
6. J. H. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91, 1905.

** Возможно, что рассматриваемый эффект имеет значение при решении астрофизических задач.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

СТРОЕНИЕ АЦЕНАФТЕНА

А. И. Китайгородский

Поводом для этого исследования послужила проводимая мною систематическая проверка кристаллической структуры исследованных ранее соединений, для которых авторы давали пространственные группы, невозможные с точки зрения наших правил органической кристаллохимии.[1]

Как и во всех случаях, так и в данном проверка показала, что строение аценафтена было неверно определено [2]. В этой работе, проведенной и дусскими авторами, были подтверждены данные Гертеля [3] о размерах ячейки и пространственной группе аценафтена, а именно: $a=8{,}32$ Å, $b=14{,}15$ Å, $c=7{,}26$ Å, $z=4$, пространственная группа V_h^5 в установке *Pcmm*. На основании анализа интенсивностей рефлексов и с помощью данных об анизотропии магнитной восприимчивости индусские авторы полностью определили структуру, т. е. дали координаты атомов в элементарной ячейке.

Группа V_h^5 для органических кристаллов невозможна, так как слои молекул должны были бы в ней упаковываться операцией зеркального отражения [1].

Уже этого обстоятельства достаточно с нашей точки зрения, чтобы отбросить предложенную структуру как неверную. Можно, однако, указать еще на то, что расстояние между ближайшими атомами углерода, принадлежащим разным молекулам, по данным цитируемой работы меньше 1,5 Å (sic!).

Прежде всего мы предположили, что структура ошибочно отнесена к ромбической сингонии. Съемка лауэграмм заставила, однако, откинуть эту мысль. Погашения $0kl$ при l нечетном действительно имеют место, погашений среди индексов hkl, $hk0$ и $0kl$ не наблюдается. Так как наличие двух плоскостей зеркальной симметрии противоречит, как отмечалось выше, основному закону органической кристаллохимии, то аценафтен надо отнести к классу C_{2v}. Какая из двух плоскостей ab или ac является плоскостью симметрии, надо было выяснить другим путем.

Кристаллографические измерения и наблюдения под микроскопом над большим числом объектов с определенностью указывают на гемиэдрию и в то же время на наличие плоскости симметрии, параллельной ac. Таким образом, пространственная группа C^2_{2v}—$Pcm2_1$.

Согласно нашей теории [1], пространственные группы с одной плоскостью зеркальной симметрии осуществляются лишь в том случае, если плоскость симметрии является плоскостью динады, т. е. плоскостью, проходящей через центр плотно упакованного (с координацией 6) слоя. А это значит в свою очередь, что молекула обладает плоскостью симметрии. Такой слой действительно возможен в плоскости ac, в которой лежит ось скольжения вдоль c. Размеры сечения ac вполне соответствуют размерам сечения молекулы аценафтена, если длинная ось нафталинового ядра перпендикулярна плоскости симметрии. В этом нетрудно убедиться методами геометрического анализа [4], пользуясь значениями межмолекулярных радиусов углерода 1,7 Å и водорода 1, 2 Å, определенными нами на большом числе ароматических соединений [5].

Плоскость молекулы очень близка к плоскости ab кристалла, так как $\frac{c}{2}$ лишь незначительно превосходит толщину молекулы.

Второй слой ac, находящийся на расстоянии $\frac{b}{2}$ от первого, построен независимо от первого. Наложение слоев, благодаря отсутствию симметрической связи между ними, происходит весьма плотно. Геометрический анализ на структуроискателе [4] показывает единственно возможное расположение слоев.

Если молекулы расположены так, как указывалось выше,—по две на двух плоскостях симметрии, отстоящих на $\frac{b}{2}$, то рефлексы типа $0k0$ при k нечетном должны быть погашены. В таблицах индусских авторов эти рефлексы фигурируют в двух случаях как наблюденные. Однако наши измерения указывают на ошибочность эксперимента прежних авторов: мы проследили отсутствие отражений указанного типа до 15-го по-

рядка. Это обстоятельство является совершенно убедительным доказательством правильности всего хода рассуждений, приведенного выше. Другие возможности, включая возможность группы C^1_{2v}, резко противоречат опыту.

Найденная кристаллическая структура на редкость благоприятствует анализу наиболее интересных подробностей в строении молекулы аценафтена. Действительно, при указанном расположении молекул интенсивности рефлексов $0k0$ можно выразить как функцию координат атомов молекулы в направлении длинной оси (эта ось совпадает с осью b кристалла). С исключительной согласованностью эти данные указывают, во-первых, на плоскостность молекулы и, во-вторых, на резко увеличенное расстояние между CH_2-группами. Это расстояние не меньше 1,8 Å, т. е. *увеличено по крайней мере на* 0,26 Å *против нормального расстояния* 1,54 Å *для одинарной связи* $C - C$. Это весьма интересное обстоятельство, возможно, указывает скорее на значительные энергетические выгоды растяжения валентной связи, нежели на отклонения от нормальной величины валентного угла. Угол $CH_2 - CH - C$ в 120° мог бы сохраниться лишь при расстоянии $CH_2 - CH_2$, равном 2,44 Å; расстоянию $CH_2 - CH_2$, равному 1,54 Å, соответствует угол порядка 103—106° (в зависимости от пока неизвестного расстояния $CH - CH_2$). При $CH_2 - CH_2$, равном 1,8 Å, этот угол увеличивается до 108—110°. Угол $CH - CH_2 - CH_2$ будет при этом равен 100—102°.

Следует отметить, что найденные индусскими авторами магнитные восприимчивости: вдоль c — 145,6, вдоль b —72,1 и вдоль a — 117,6, из-за найденного нами расположения молекул соответствуют восприимчивостям молекулы соответственно перпендикулярно главной плоскости, вдоль длинной оси нафталинового ядра и вдоль его короткой оси. Эти цифры сильно отличаются от значений для нафталина и позволяют учесть, если аддитивность имеет место, влияние двух CH_2-групп.

Полученные результаты будут уточнены ионизационным измерением интенсивностей, и о них будет сообщено в этом журнале в нашей серии «Кристаллохимия ароматических соединений» при общем обсуждении неправильных структурных исследований, находящихся в противоречии с правилами органической кристаллохимии.

Академия Наук СССР
Институт Органической химии

Поступила
23. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

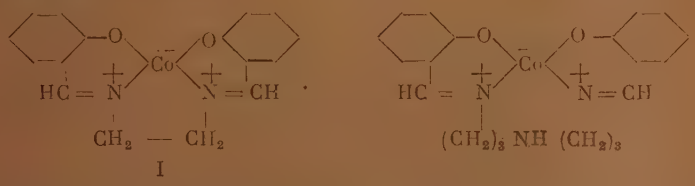
1. А. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН **3**, 265, 1946; Acta Physicochimica **21**, 899, 1946.
2. K. Banerjee a. K. Sinha, Ind. J. Phys. **11**, 21, 1937.
3. E. Hertel a. H. Kleu., Zs. Phys. Chem. B. **11**, 5, 1930.
4. А. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН **6**, 587, 1946.

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В КОМПЛЕКСАХ, ПРИСОЕДИНЯЮЩИХ ОБРАТИМО КИСЛОРОД

(Письмо в редакцию)

Я. К. Сыркин

В серии очень интересных недавно появившихся работ Кальвина [1] и его сотрудников Бэйлиса, Вильмарта, Берклю, Аронова и Юва описаны соединения, обратимо присоединяющие кислород. Двум указанным типам молекул можно приписать следующие структуры:



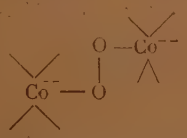
I

В твердом состоянии молекулы типа I поглощают одну молекулу кислорода на два атома кобальта. Молекулы типа II поглощают одну молекулу кислорода на каждый атом кобальта.

В молекулах типа I имеется один неспаренный электрон. После присоединения кислорода неспаренных электронов не остается. В молекулах типа II есть три неспаренных электрона. После соединения с кислородом в молекуле остается лишь один неспаренный электрон.

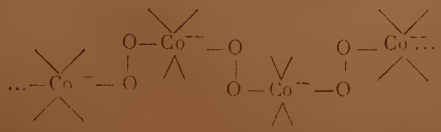
Представляет интерес вопрос о валентных состояниях кобальта в этих соединениях. Выше написаны предельно-ковалентные структуры этих соединений. Они отвечают состояниям, когда на кобальте имеется два отрицательных заряда. Это отвечает переходу кобальта из состояния d^7sp в состояние d^8sp^2 или d^7sp^3. Состоянию d^8sp^2 отвечает пять неспаренных электронов. Благодаря образованию четырех связей один электрон остается неспаренным. Состоянию d^7sp^3 отвечает 7 неспаренных электронов, из которых четыре образуют связи, а три остаются неспаренными. Опытные данные, как видно, согласуются с этими возможностями. В обоих случаях четыре связи могут образоваться в одной плоскости. Отметим, что двухзарядный ион кобальта отвечает состоянию d^7, т. е. имеет три неспаренных электрона.

Можно высказать предположение, что в твердом теле типа I одна молекула кислорода лабильно связывает два атома кобальта:

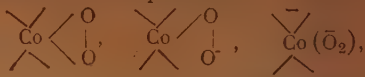


В этом случае атом Co в состоянии d^8sp^2 образует пять связей и не должен иметь неспаренных электронов. Такой гибридизации отвечает симметрия C_{4v}, совместимая с четырьмя связями в одной плоскости с атомом кобальта и с одной связью, перпендикулярной к этой плоскости.

Для твердых соединений типа II можно представить образование цепей, в которых атомы кобальта с двух сторон лабильно связаны перекисными кислородными мостиками:



В этом случае атом кобальта имеет координационное число шесть (октаэдр), и в состоянии d^7sp^3 из семи электронов один остается неспаренным.

Есть и другие возможности, например  , на которых мы не останавливаемся, поскольку этот вопрос требует дальнейшего изучения.

В соединениях никеля типа I или II осуществляется переход из состояния d^8sp в состояние d^8sp^3 или d^9sp^2. В первом случае после образования четырех связей остается два неспаренных электрона, а во втором случае ни одного.

В соответствующих соединениях железа в предельно-ковалентной структуре возможен переход из d^6sp в состояние d^6sp^3. Это отвечает восьми электронам, из которых четыре образуют связи, а четыре остаются неспаренными. Таким образом, в данном случае наличие четырех неспаренных электронов не является доказательством того, что железо находится в состоянии двухзарядного положительного иона, т. е. d^6.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Calvin p. J. A. C. S., 68, 2254, 1946.

XXX

1917—1947

СОВЕТСКАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ К XXX ГОДОВЩИНЕ ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

Великая Октябрьская социалистическая революция освободила народы, населявшие старую Россию, от капиталистического рабства и положила начало новой коммунистической эре в истории человечества.

Трудящиеся Советского Союза, сплоченные коммунистической партией, под руководством великих вождей Ленина и Сталина построили социалистическое общество.

В Великой Отечественной войне советский народ самоотверженной и героической борьбой отстоял свою социалистическую Родину и, уничтожив фашизм, спас от гибели европейскую цивилизацию.

Любовь к своему социалистическому Отечеству, горячая преданность большевистской партии, вождю и другу трудящихся — великому Сталину сплотили воедино советский народ и сделали его непобедимым в его исторической борьбе.

В героической борьбе и великом труде советского народа выдающееся место принадлежит советской науке.

С первых же дней революции, советская власть уделяла исключительное внимание развитию науки. Производительные силы, освобожденные от пут капиталистической системы, предъявили огромные запросы к научному исследованию. Перед наукой возникли широкие возможности роста и претворения своих идей в жизнь.

Со времени Октябрьской революции в нашей стране возник и развился целый ряд новых научных направлений и отраслей знаний.

Как самостоятельная дисциплина физическая химия также сложилась у нас в послеоктябрьский период.

Советская физическая химия, развиваясь на основе требований молодой социалистической индустрии, использовала и развила лучшие традиции и достижения русской физико-химической мысли.

Родоначальником и основателем физической химии является наш гениальный соотечественник Михаил Васильевич Ломоносов. Им был открыт задолго до Лавуазье закон сохранения вещества. Им же были впервые сформулированы задачи и цели применения физических и математических методов в химии. Однако, в условиях своего времени, преклонения перед иностранщиной правящей верхушки, не верившей в силы своего народа и возможности создания русской науки, — великие идеи Ломоносова не нашли должного развития и поддержки.

Несмотря на неблагоприятные условия для развития науки в дореволюционной России, русский народ выдвинул ряд крупнейших ученых, определивших основные пути развития современной физической химии.

Основатели первых русских химических школ Н. Н. Зинин и А. М. Бутлеров в большой степени способствовали формированию русской физико-химической мысли.

Революционным переворотом в физико-химической науке явилось открытие нашим великим соотечественником Д. И. Менделеевым периодического закона химических элементов, являющегося краеугольным камнем современного здания физики и химии. Великое открытие Д. И. Менделеева на многие годы определило пути развития этих наук.

Русская физико-химическая наука выдвинула плеяду выдающихся ученых, работы которых имели фундаментальное значение для развития физической химии.

Имена Д. П. Коновалова, В. Ф. Лугинина, Н. А. Меншуткина вошли в историю современной физической химии, как имена ее основателей.

Направления исследования, созданные такими крупнейшими представителями русской физико-химической мысли, как А. Н. Бах, Н. С. Курнаков, В. И. Вернадский, Н. Д. Зелинский, получили свое полное развитие в послеоктябрьский период и обеспечили советской физической химии передовую и ведущую роль в мировой науке.

После Октябрьской революции начинается объединение небольших исследовательских лабораторий, работавших в области физической химии, и основание крупных научно-исследовательских институтов. Первыми такими учреждениями явились основанный в 1918 г. Н. С. Курнаковым Институт физико-химического анализа (вошедший впоследствии в Институт общей и неорганической химии Академии Наук) и созданный по инициативе А. Н. Баха и Л. Я. Карпова физико-химический институт, которому впоследствии было присвоено имя Л. Я. Карпова. Оба эти учреждения сыграли выдающуюся роль в организации физико-химического исследования в СССР.

Институт им. Л. Я. Карпова, основанный Высшим Советом Народного хозяйства, с самого начала своей деятельности был теснейшим образом связан с задачами развития молодой химической промышленности.

Объединив в своих стенах ряд талантливых молодых советских физико-химиков, институт им. Л. Я. Карпова стал признанным ведущим физико-химическим центром в Советском Союзе.

Наряду с этими старейшими советскими физико-химическими исследовательскими институтами возникает ряд других физико-химических исследовательских центров, обеспечивших всестороннее развитие советской физической химии и охвативших своей деятельностью все важнейшие направления современной физической химии. К их числу относятся в первую очередь Институт химической физики Академии Наук СССР, организованный Н. Н. Семеновым, Коллоидо-электрохимический институт, организованный В. А. Кистяковским, на основе которого был создан Институт физической химии Академии Наук, возглавляемый А. Н. Фрумкиным, Днепропетровский институт физической химии, организованный Л. В. Писаржевским, Радиевый институт Академии Наук, основанный В. И. Вернадским и В. Г. Хлопиным, и другие.

После Октябрьской революции развернулось физико-химическое исследование в высшей школе, где были организованы специальные кафедры. Здесь особенно большую роль сыграли кафедры, возглавлявшиеся И. А. Каблуковым, Н. А. Шиловым и А. В. Раковским.

Выдающуюся роль в создании и развитии советской физической химии сыграл Московский государственный университет им. Ломоносова, в стенах которого работали крупнейшие физико-химики и создавались кадры советской физической химии.

Наряду с такими физико-химическими центрами, как Москва и Ленинград, в Киеве, Днепропетровске, Свердловске, Томске, Горьком, Саратове, Иванове и других городах, создаются центры физической химии при кафедрах высших учебных заведений и в научно-исследовательских институтах. Воспитанники русской физико-химической школы, представители национальных республик организуют физико-химическое исследование в Тбилиси, Ташкенте, Баку, в Ереване и др. Создаются физико-химические ячейки в отраслевых институтах и предприятиях промышленности. Организуются физико-химические журналы.

За 30 лет существования советской физической химии сложились самостоятельные передовые направления и школы, играющие ведущую роль в развитии современной физико-химической науки. Восприняв

лучшие традиции русской физико-химической мысли, советские научные школы развивались, исходя из запросов и задач, связанных с социалистическим строительством.

Советская электрохимическая школа, возникновение и развитие которой связано с исследованиями Кистяковского, Изгарышева, Плотникова, Фрумкина и их сотрудников, по праву занимает ведущее место в мировой электрохимической науке. Многочисленные работы советской электрохимической школы и особенно глубокие исследования в области электродных процессов А. Н. Фрумкина и его учеников во многом определили пути развития современной электрохимии и в значительной мере способствовали созданию отечественной электрохимической промышленности.

Область химической кинетики, одним из родоначальников которой является наш соотечественник Н. А. Меншуткин, получила свое развитие в работах А. Н. Баха, Н. А. Шилова, Н. Н. Семенова. С созданием Института химической физики на первый план в советской химической кинетике выдвигаются работы по кинетике и механизму цепных реакций. Исследования Института химической физики в этой области обеспечили советской школе химической кинетики ведущую роль в этой важнейшей области физической химии. Школой ИХФ создана теория таких важнейших технических процессов, как горение, взрыв и детонация.

Развитие фотохимии в нашей стране, связанное с такими исследователями, как К. А. Тимирязев, П. П. Лазарев, нашло в послеоктябрьский период свое достойное продолжение в работах советских фотохимиков. Выдающуюся роль в создании советской фотохимии сыграли исследования А. Н. Теренина в области механизма элементарных фотохимических процессов. Вместе с работами В. Н. Кондратьева эти исследования обеспечили советской фотохимии передовые позиции в современной науке.

Широтой охвата, актуальностью проблем и глубиной анализа характеризуются исследования советской каталитической школы. Ставшие классическими пионерские исследования в области органического катализа Н. Д. Зелинского сыграли выдающуюся роль в создании многогранной советской школы катализа, представленной рядом направлений.

Главнейшие из этих направлений — исследования в области органического катализа А. А. Баландина, разносторонние работы С. З. Рогинского и сотрудников в области природы и механизма катализа, оригинальные и многочисленные работы других исследователей, как в области теоретического, так и промышленного катализа,— обеспечили советской каталитической школе выдающуюся роль в создании и развитии советской химической промышленности и доминирующее положение в развитии современного учения о катализе.

Много ценного, в частности в область катализа в растворах и реакций в электроразряде, внесено физико-химической школой, работающей в Московском университете. Разносторонние и обширные исследования здесь проведены Н. И. Кобозевым и его сотрудниками.

Одним из наиболее развитых направлений советской физической химии, занимающим ведущее место в этой области, является физико-химия поверхностных явлений, в особенности процессов адсорбции. В создании этого важнейшего направления определяющую роль сыграли исследования П. А. Ребиндера, А. Н. Фрумкина, М. М. Дубинина. Эти исследования явились теоретической базой для решения многих важнейших промышленных и оборонных проблем.

К этим наиболее сложившимся и крупным направлениям советской физической химии примыкает ряд важнейших ее областей, развиваемых многочисленными исследователями, многие из которых занимают ведущее место в современной физико-химической науке. Здесь выделяются замечательные исследования советских радиохимиков, возглавляемых В. Г. Хлопиным, передовые исследования в области полимеров и процессов полимеризации С. С. Медведева и В. А. Каргина, исследования по

строению вещества и механизму элементарных химических процессов В. Н. Кондратьева, И. А. Казарновского, Я. К. Сыркина, работы в области стабильных изотопов, представленные исследованиями А. И. Бродского, работы в области термодинамики и теории растворов и других областей современной физической химии.

* * *

Учение о строении молекул составляет в известном смысле основание современной теоретической химии. Важнейшие вопросы, связанные с особенностями химической связи, реакционной способностью, различными свойствами вещества, получили практическое истолкование лишь в результате развития этого учения. На всех этапах этого развития работы русских и позднее советских ученых играли важнейшую роль. Один из краеугольных камней этого раздела химии — периодический закон химических элементов — был открыт великим русским ученым Д. И. Менделеевым.

Учение о природе связи опирается на химический материал, систематизированный в структурной теории, непосредственно связанной с именами Бутлерова и Марковникова. В области комплексных соединений полностью понятие валентности было развито Чугаевым и позднее Черняевым и Гринбергом и др.

В теории химической связи развиваются две предельные картины — гетеро- и гемополярных видов связи. В учение о гетерополярной связи многое внес Казарновский, впервые вычисливший на основе своих измерений энергию сродства водорода к электрону. Должно быть также упомянуто имя А. М. Беркенгейма, впервые подошедшего с электростатических позиций к строению молекул органических соединений.

Квантовая механика дала основания для понимания природы гомеополярной связи. Учет квантовых характеристик электронов, как показал Ормонт, необходим для понимания устойчивости комплексных соединений. Ряд существенных результатов по квантовой теории валентности получен Сыркиным и Дяткиной. Из результатов ряда их разнообразных работ упомянем следующие. На основе идеи резонанса различных валентных состояний дана трактовка полярности молекул, истолковано строение бороводородов, объяснена реакционная способность и ряд химических свойств нафталинов, дана теория бирадикального состояния. В последнее время теория резонанса была распространена Дяткиной на соединения с гетероатомами. Сыркину принадлежит теория трансвлияния в комплексных соединениях.

Из других квантово-химических работ должен быть отмечен ряд исследований Жуховицкого, давшего, в частности, новый способ учета принципа Паули, и Мамотенко, оригинально истолковавшего квантово-механическое отталкивание.

Экспериментальную основу квантовой химии составляют физические методы исследования молекул. Выдающуюся роль здесь сыграло открытие советскими учеными Мандельштамом и Ландсбергом (сделанное ранее открытия Раманом) эффекта комбинационного рассеяния. В ряде советских научных центров метод комбинационного рассеяния успешно применяется для решения различных принципиальных химических проблем.

В ряде работ Сыркина и его сотрудников (М. Волькенштейн, Гантмахер, Шорыгин, Шигорин) исследовано воздействие резонанса различных структур на частоты и интенсивность спектра комбинационного рассеяния и в последнее время исследуется межмолекулярное взаимодействие в растворах и в частности водородная связь. По свойствам водородной связи, играющей особую роль в современной химии, важные данные получены на основе исследования спектров ряда соединений в лаборатории Ландсберга. Ельяшевичем, Степановым и Волькенштейном дана теория

позволяющая от нормальных частот переходить к характеристикам связи в молекулах.

Из других методов исследования молекул в Советском Союзе получили развитие диэлектрические и рентгено-структурные методы. Сыркин и его сотрудники (Васильев, Гурьянова и др.) в исследованиях дипольных моментов молекул дали ряд подтверждений теории резонанса и развили ее применительно к ряду классов соединений (нитро-аминопроизводные бензола, серусодержащие органические соединения и др.).

Серьезные успехи имеют советские ученые в рентгеноструктурном анализе. В Советском Союзе работает ряд школ, в которых расшифрованы многие структуры и вскрыт ряд важных закономерностей. Жданов и его сотрудники (Брегер, Севастьянов, Котов, Поспелов) исследовали структуру карбидов комплексных солей, органических соединений и др. При этом было открыто новое интересное явление, так называемой сверхпериодичности в кристаллических решетках. Выделяются по своей значимости исследования Белова, установившего, в частности, структуру ряда силикатов и давшего новую, весьма важную систематику плотных упаковок.

В области строения титано-вольфрамовых карбидов существенные результаты были получены Уманским. К интересным результатам в электронографических исследованиях слоистых решеток пришел Пинскер. Бокий и его сотрудники установили структуру комплексных соединений металлов платиновой группы.

Проблема энергии ионных решеток с успехом разрабатывалась Казарновским и Капустинским. Последним дана простая формула для расчета энергии ионных решеток. Вопросы твердости кристаллов в связи со свойствами реального кристалла разрабатываются Ормонтом.

* * *

В развитии учения о строении молекул и связи его с механизмом элементарных химических процессов исключительно большую роль сыграли методы фотохимии.

После того как квантовая теория атома дала ключ к толкованию атомных спектров, эти представления были перенесены на двухатомные молекулы, что позволило связать структуру молекулярных спектров со свойствами и характеристикой химической связи. Этот период характеризуется развитием в СССР исследований, связывающих структуру спектров поглощения с природой первичного процесса, вызванного квантом света (Кондратьев, Бутков).

Однако выводы, базирующиеся на спектрах поглощения, не могли явиться прямым методом выяснения механизма фотодиссоциации. Этот фундаментальный вопрос был впервые решен Терениным в 1925 г., открывшим явление фотодиссоциации молекулы иодистого натрия, сопровождавшееся испусканием характерной желтой линии атома натрия. Это наблюдение явилось началом разработки фотохимии паров галоидных солей металлов методом спектров испускания, сыгравшей большую роль в развитии современной фотохимии.

Наряду с первыми исследованиями, в которых была установлена диссоциация ионных молекул на нейтральные атомы, принципиальное значение имеет установленное Терениным явление диссоциации неионных молекул с образованием ионов. Терениным и Неуйминым было установлено и изучалось образование радикалов в процессе фотодиссоциации.

Большое значение для понимания механизма диссоциации имела одновременно установленная Кондратьевым диссоциация молекул под влиянием электронного удара.

В работах Теренина, Прилежаевой и Тибилова, а также Кондратьева был развит и применен метод тушения флуоресценции для изучения кинетики элементарных реакций. Метод исследования механизма фотохими-

ческих реакций, разработанный Терениным, был распространен им и его учениками (Прилежаева, Вартаньян, Непорент, Душинский) на сложные ароматические соединения. При изучении сложных процессов в этих соединениях премущество метода флуоресценции выявилось с особой полнотой.

Применение оптических методов для изучения механизма и кинетики гомогенных газовых реакций, в особенности цепных реакций, нашло широкое применение в систематических исследованиях Кондратьева и его сотрудников. Спектры свободных радикалов были использованы Кондратьевым для идентификации и измерения концентрации этих промежуточных продуктов, образующихся при цепных реакциях окисления. Значение работ Кондратьева и его сотрудников состоит в плодотворном использовании спектроскопической методики для определения природы и количества промежуточных продуктов при реакции, недоступных другим методам и имеющих фундаментальное значение для проблем кинетики и механизма цепных реакций.

Новым направлением в фотохимии, начало которому положено исследованиями Теренина, является оптическое исследование элементарных процессов, происходящих в слоях адсорбированных на поверхности твердых тел. Терениным было установлено смещение спектра поглощения в области фотохимически активных длин волн. Эти исследования (Теренин, Касперов, Курбатов, а также Прилежаева, Кудрявцева, Белосельский) являются плодотворным началом применения оптических методов к проблеме гетерогенного катализа.

Наиболее систематические исследования фотохимических реакций в жидкой среде проводились Шпольским и сотрудниками (Гришкун и др.). Результаты этих работ представляют значительный теоретический интерес для понимания механизма сенсибилизации в растворах. Большой теоретический интерес представляет изученная Бутковым фотохимическая реакция иона иода в водной среде. Тщательное исследование фотохимических свойств красителей в различных условиях проводилось Натансоном. Багдасарьяном исследована кинетика фотополимеризации виниловых соединений в жидком состоянии.

Весьма значительны успехи советской науки в области изучения физико-химических основ фотографии. Здесь необходимо, прежде всего, отметить работы Чибисова и Рабиновича. Исследования Чибисова в области синтеза фотографических эмульсий по праву могут считаться классическими. Работы Чибисова, а также Титова по изучению физико-химических факторов, определяющих чувствительность фотографических эмульсий, завершились созданием новой теории фотографической чувствительности. Работы Рабиновича и его сотрудников (Пейсахович, Натансон, Бокиник, Багдасарьян) развивались главным образом в области теории проявления и механизма оптической сенсибилизации.

Интересные результаты дали работы Шеберстова по избирательному действию проявителей, Фаермана, указавшего на значение окислительно-восстановительного потенциала при проявлении и Багдасарьяна, развившего новую теорию проявления, основанную на современных электрохимических представлениях.

В разработку проблемы скрытого изображения много внесли исследования оптических свойств фотохимически окрашенных кристаллов галогенидов серебра Севастьяновой. В этой же области работали также Топорец и Чердынцев. Багдасарьяну впервые удалось вывести уравнение характеристической кривой фотослоя, исходя из конкретного физического механизма образования скрытого изображения. Многочисленные исследования в различных областях научной фотографии были выполнены Гороховским.

В течение ряда лет Веселовским развиваются исследования фотогальванических процессов. Применение точного электрохимического метода

позволило Веселовскому установить ряд закономерностей, относящихся к этому классу явлений. На примере фотогальванических свойств окиси цинка им установлена прямая связь фотогальванических процессов и гетерогенной сенсибилизации в растворах.

* * *

Классическая химическая кинетика видела свою основную задачу в разыскании реакций простейших типов, протекающих точно по мономолекулярному или бимолекулярному закону и не осложненных наличием промежуточных продуктов и другими «возмущающими действиями», как выражался Вант-Гофф. Однако при протекании химического процесса в реальных условиях, в природе или в технике, эти осложняющие факторы не только никогда не исключаются, но, наоборот, часто приобретают первостепенное значение.

В последние годы много было сделано в области изучения кинетики сложных химических реакций. Очень велика здесь заслуга советской науки, и в первую очередь — школы Института химической физики, явившегося одним из основных центров создания теории цепных реакций. Исходным пунктом этой теории явилось открытие замечательного явления пределов протекания реакции, когда при ничтожном изменении давления или температуры реакция, ранее протекавшая с громадной, подчас неизмеримой скоростью, совершенно прекращается. Семеновым было дано объяснение этих явлений: верхний предел по давлению он объяснил обрывом реакционных цепей в объеме, нижний — на стенках реакционного сосуда.

В настоящее время сделалось уже общепризнанным истолкование с точки зрения цепной теории явлений автокатализа и периода индукции в области окислительных реакций. Исследованиями Семенова и его сотрудников (Ковальский, Садовников, Налбандян, Чирков) цепная теория окислительных реакций получила многочисленные экспериментальные подтверждения.

В последние годы на основе цепной теории удалось до конца расшифровать механизм важнейшей окислительной реакции: окисления водорода. Если ранее активные центры были чисто гипотетическим понятием и реальная химическая природа их оставалась неизвестной, то теперь в ряде случаев удалось получить прямые осязательные свидетельства их существования. Здесь прежде всего следует отметить работы Кондратьева, спектроскопически доказавшего существование сверхтермодинамических концентраций свободного гидроксила в разреженных пламенах. В последнее время Кондратьев, применив метод обнаружения свободных атомов по теплоте рекомбинации, доказал предсказанное цепной теорией присутствие громадных концентраций атомного водорода в зоне реакции. Те же предсказания теории подтверждаются опытами Налбандяна по гетерогенному обрыву реакционных цепей.

Ученикам Семенова удалось обнаружить и исследовать спекскроскопическими и химическими методами промежуточные продукты и в других окислительных газовых реакциях: монооксись серы при окислении сероводорода (Эмануэль); перекиси и альдегиды при окислении углеводородов (Нейман).

Если основные положения цепной теории были развиты при исследовании кинетики окислительных реакций, то в последние годы множится число реакций других типов, где также обнаруживается роль активных промежуточных продуктов и реакционных цепей.

Работами Медведева установлена роль свободных радикалов в реакциях полимеризации. Франк-Каменецкому удалось обнаружить явление периода индукции в такой реакции, как образование ароматических углеводородов из ацетилена. Этот факт приводит к выводу, что эта реакция идет через посредство свободных радикалов.

Достижения в области химической кинетики были широко применены советскими учеными (Семенов, Зельдович, Франк-Каменецкий, Харитон, Беляев, Соколик, Щелкин) к истолкованию столь важных и в научном и в прикладном отношении явлений, как горение и взрыв.

Основная идея этих исследований состоит в сведении теории горения к синтезу химической кинетики, с одной стороны, и теории теплопередачи, диффузии, гидро- и газодинамики — с другой.

Семенов впервые применил к теории теплового воспламенения основной закон химической кинетики — закон Аррениуса, и получил математическую связь между давлением и температурой воспламенения, подтвержденную впоследствии рядом экспериментаторов. Франк-Каменецкий показал возможность предвычислять условия теплового воспламенения по известной кинетике реакции. Одновременно стало возможно использовать определение условий воспламенения для изучения кинетики и механизма химических реакций.

Работами Зельдовича и его сотрудников была установлена связь между скоростями распространения пламени и химической кинетикой во фронт пламени и дана современная теория горения и детонации.

В работах Зельдовича и Семенова из анализа скоростей горения удалось сделать ряд выводов о кинетике и механизме цепных реакций, протекающих с громадными скоростями при весьма высоких температурах во фронте пламени. Прямое измерение кинетики в подобных условиях не представляется возможным.

В последние годы получили развитие исследования весьма важного в теоретическом и практическом отношении класса реакций, идущих по цепному механизму — реакций полимеризации.

Исследования кинетики и механизма этих реакций, проведенные Медведевым и его сотрудниками (Абкин, Багдасарьян, Гиндин, Хомиковский, Каменская, Подъяпольская, Корицкая, Алексеева), дали ряд результатов, имеющих весьма важное теоретическое и практическое значение.

Медведевым была установлена общность механизма таких процессов, как окисление, полимеризация и термический распад, как цепных процессов, идущих через свободные радикалы.

Представления Медведева о механизме перекисного инициирования и развития полимеризационной цепи как о процессах, обусловленных свободными радикалами, было подтверждено в исследованиях кинетики и механизма виниловой, диеновой и других видов полимеризации. Ряд исследований привел Медведева и его сотрудников к выяснению механизма каталитической полимеризации, а также закономерностей, характеризующих соотношение между длиной реакционной и полимеризационной цепи, механизма совместной полимеризации и ряда других вопросов этого важного и интересного класса реакций.

В теории цепных реакций советская наука заняла передовое место в мировой науке. Родившиеся у нас идеи получили широкий отклик в разных странах, вызвали к жизни множество исследований самых различных школ и направлений. Благодаря работам советской школы, цепная теория химических реакций стала одним из важных разделов химической науки.

Кинетика реакций в растворах развивается в Советском Союзе в ряде физико-химических центров. Классические исследования в этой области принадлежат Меншуткину, которому мы вообще обязаны началом исследований по химической кинетике в России.

Меншуткин один из первых поставил проблему влияния растворителя на кинетику реакции. Исследования кинетики в растворах получили развитие в работах Шилова, Кобозева и других исследователей, расширивших температурный диапазон изучения и круг объектов.

В работах Шилова, Кобозева, Медведева, Кагана и др. был выяснен сложный характер реакций в растворах, представляющих во многих слу-

чаях последовательность простых реакций. В связи с этим появился ряд исследований по теории промежуточных соединений, особенно развивавшейся в Московском университете Кобозевым и др.

Одна из первых работ по математической теории сложных реакций принадлежит Раковскому. В последнее время математическая теория сложных реакций получила развитие у нас в работах Семенова, Баландина, Пшежецкого, Рубинштейна и Марея.

Ряд ионных реакций был изучен Сыркиным с сотрудниками, Кобозевым с сотрудниками. Последнему, а также Сапожниковой принадлежит ряд работ по солевому эффекту.

Кинетика реакций в жидком аммиаке изучалась Шаттенштейном. Интересные исследования по кинетике быстрых реакций в растворах проведены в последнее время Шиловым с сотрудниками.

Многочисленные исследования были проведены у нас в области химических реакций в электроразряде. Эти работы велись как в теоретическом, так и в практическом направлениях.

Изучение элементарных процессов, вызванных действием электронов и ионов на молекулу, было начато советскими учеными. Первой работой в этой области является исследование воздействия электронной бомбардировки на пары галоидных солей, проведенное Кондратьевым и Семеновым. Большое значение для экспериментального основания теории диссоциации Франка имела работа Кондратьева по изучению воздействия электронного удара на молекулу азота. Диссоциация водорода и азота под действием ударов ионов была исследована Шехтер.

Многочисленные исследования реакций в электроразряде проведены Кобозевым, Васильевым и их сотрудниками; ими дана теория механизма реакций в электроразряде; ими проводилось исследование реакций в электроразряде, имеющих практические цели: например, получение ацетилена из метана. Эту же реакцию исследовали Коллер, Шехтер и Кушнарев. Ряд исследований в высокочастотном, безэлектродном разряде проводился Нечаевой, Баландиным и Эйдусом, Шехтер, Кобозевым, Мочан и др.

* * *

Ведущее место занимают советские научные школы также в области теории гетерогенного катализа и кинетики каталитических процессов — этого важнейшего раздела современной физической химии.

В области научного изучения каталитических явлений, их практического использования русская химия дореволюционного периода имела крупные достижения.

Достаточно упомянуть классическое исследование катализа обратимых процессов Д. П. Коноваловым; работы А. Н. Баха по механизму окислительного катализа и биологическому катализу, работы Н. Д. Зелинского по органическому катализу и др. Однако в условиях царской России эти работы не привели ни к созданию больших школ, ни к широкому развитию промышленных методов.

После Октябрьской революции начинается интенсивное развитие промышленного катализа. За этот период в СССР возник ряд новых каталитических процессов, легших в основание таких, например, крупнейших отраслей современной химической промышленности, как промышленность связанного азота, синтетический каучук. Необычайно расширился круг объектов промышленного каталитического синтеза, значительно выросли масштабы производства. Развитие промышленных каталитических методов предъявило возросшие требования к теоретическому исследованию в области катализа, которое постепенно становится одним из важнейших и наиболее обширных разделов современной физической химии.

Работы советской каталитической школы сыграли выдающуюся роль в формировании этого раздела физико-химической науки. По широте охвата проблем, значимости и количеству исследований советская каталитическая школа занимает сейчас ведущее место в этой области исследования.

В области теории специфического действия катализаторов ряд глубоких исследований принадлежит советской школе органического катализа Зелинского. Баландиным была выдвинута мультиплетная теория катализа, связывавшая специфическую активность катализатора с структурой и параметрами его кристаллической решетки. Согласно этой теории, атомы катализатора и связанная с ними часть молекулы, в которой локализуется реакция, образуют «мультиплет»; специфическая активность катализаторов определяется в первую очередь возможностью образования мультиплета, необходимого для данной каталитической реакции. Мультиплетная теория вызвала большое число исследований и вошла в ряд руководств по катализу.

Теория абсолютной скорости активированной адсорбции и гетерогенных каталитических реакций была развита Темкиным, на основе метода активного комплекса.

Наиболее широко представлены в Советском Союзе исследования, связывающие каталитическую активность со специфическим состоянием поверхности катализатора. Отправными позициями этого направления является представление об энергетической неоднородности поверхности катализатора, вызванной физическими нарушениями кристаллической решетки. В этой области ряд изящных и убедительных экспериментальных исследований был выполнен Рогинским и его сотрудниками (Аблезова, Целинская и др.), показавшими методом совместной конденсации паров металлов и небольших примесей газов на холодной поверхности в вакууме, решающую роль этих примесей в образовании каталитически активной поверхности и полную каталитическую инертность металлических пленок, не включающих примеси газов.

Первоначальные представления о роли этих примесей как факторов, обусловливающих физическую неоднородность, были в последнее время расширены Рогинским. На основании ряда экспериментальных данных, полученных им и его сотрудниками (Кейер, Тодес и Марголис), им были развиты представления о роли химической неоднородности поверхности и промотирующем действии малых примесей ядов.

Концепция энергетически неоднородной поверхности явилась весьма плодотворной при трактовке кинетики гетерогенных каталитических реакций.

В ряде работ советским авторам удалось решить существенный для теории катализа вопрос о зависимости адсорбционной изотермы от характера неоднородности каталитической поверхности (Зельдович, Темкин, Рогинский, Левич) или сил взаимодействия адсорбированных частиц (Кобозев и Гольдфельд, Темкин, Ф. Вольконштейн).

Исходя из логарифмической изотермы адсорбции, Темкин дал объяснение часто встречающимся в каталитической кинетике дробным порядкам реакции, а также получил теоретически уравнения для кинетики активированной адсорбции и каталитической реакции, наблюдавшиеся ранее экспериментально. На основании этой концепции была дана в хорошем согласии с опытом теория таких важных процессов, как синтез аммиака (Темкин) и окисление сернистого газа (Боресков).

Отличная от этих воззрений картина активной каталитической поверхности была развита Кобозевым, согласно которому каталитически активными центрами являются активные «ансамбли», представляющие собой небольшие группы атомов, адсорбированных на каталитически инертной поверхности.

Исходя из этих представлений, Кобозевым, Фростом и другими исследователями дана трактовка ряда каталитических реакций.

Советским исследователям принадлежат первые попытки создания теории приготовления катализаторов. Первым шагом в создании такой общей теории является выдвинутая Рогинским теория пересыщения, согласно которой наиболее активные каталитически структуры поверхности должны получаться в условиях, когда химическая реакция, ведущая к образованию катализатора, протекает как можно дальше от равновесия.

Исходя из этих представлений, рядом исследователей были получены катализаторы с повышенной активностью (Рогинский, Добычин, Лачинов и др.).

В развитии исследований в области теории катализа большую роль сыграл ряд новых физико-химических методов, позволивших выяснить существенные для понимания механизма катализа вопросы. К их числу относятся электрохимический прецизионный метод изучения структуры поверхности металлов, развитый Фрумкиным и его сотрудниками. Теренин и его сотрудники применили оптические методы для изучения изменений, происходящих в молекуле при адсорбции ее на поверхности катализатора. Метод изучения электропроводности катализатора при реакции на тонкослойных металлах был применен Фростом, Добычиным, Данковым. Для изучения явления промотирования Брежневой и Рогинским использовались искусственно-радиоактивные атомы.

Весьма интересные результаты дало применение рентгеновского анализа А. Рубинштейном для установления связи между дисперностью катализатора и его активностью. Метод рентгеноанализа применялся также и в ряде других исследований с целью выяснения изменения фазового состава при реакции и других вопросов.

В последнее время для выяснения ряда вопросов теории катализа получают применение методы электронной микроскопии, магнитных измерений и др. Ряд глубоких исследований по топохимии и топохимической кинетике, проведенных советскими исследователями (Рогинский, Ерофеев, Тодес и др.), позволил выяснить существенные закономерности, характеризующие процесс формирования активной каталитической поверхности.

Советской каталитической школе принадлежит большое число исследований механизма и кинетики различных важнейших каталитических процессов. Наиболее обширные исследования относятся к области органического катализа и выполнены Зелинским и его учениками. Сюда относятся в первую очередь исследования по гидрированию и дегидрированию углеводородов, циклизации и ароматизации углеводородов, необратимому катализу (Зелинский, Баландин, Казанский, Платэ, Фрост, Динцес, Молдавский, Немцов и др.).

Выдающееся значение имели исследования Лебедева, приведшие к созданию промышленности синтетического каучука. Многочисленные исследования были проведены советскими каталитиками в области механизма сложных органических каталитических реакций (Каган, Борк, Любарский, Юрьев и др.), механизма реакций каталитического окисления (Медведев, Зимаков, Каган).

Размеры статьи не позволяют остановиться достаточно детально на многочисленных работах в области органического катализа, и мы вынуждены ограничиться этим кратким упоминанием важнейших его разделов.

Были подвергнуты детальному изучению механизм и кинетика ряда важных каталитических промышленных реакций. Обширные исследования в области механизма и кинетики реакций каталитического крекинга проведены Фростом, Молдавским и др. Большое число работ посвящено теории реакции синтеза аммиака (Темкин, Пыжев и Киперман, Кобозев и Клячко-Гурвич, Лачинов; Ройтер, Введенский, Усачев, Морозов и Каган и др.). Боресковым и сотрудниками детально изучена кинетика и механизм реакции окисления сернистого газа.

Детально исследована реакция окисления окиси углерода на двуокиси марганца (Брунс с сотрудниками, Зельдович и Рогинский, Елович).

Изучен процесс жидкофазного гидрирования на никеле (Елович, Добычин) и ряд других важных гетерогенных каталитических реакций.

Мы не останавливаемся здесь на изложении многих интересных фактов и явлений в области катализа, наблюденных советскими исследователями. Укажем лишь на интересное явление ионного катализа в адсорбированных слоях, наблюденное и изученное Семеновым, Чирковым и Гольданским.

К проблемам гетерогенного катализа примыкают также весьма интересные экспериментальные исследования, относящиеся к изучению цепных реакций, зарождающихся на твердой поверхности и переходящих в объем. Здесь прежде всего следует отметить исследования Полякова, которому принадлежат первые работы в этой области, а также работы Ковальского и др.

Первый период развития теоретического исследования в области кинетики каталитических реакций характеризовался стремлением — типичным для раннего периода развития кинетики — изучать реакции в условиях «изоляции» от внешней среды. Однако именно в области катализа мы сталкиваемся с сильным влиянием на кинетику каталитических реакций факторов, характерных для реальных систем.

Такими факторами являются в первую очередь наложение на кинетику явлений переноса вещества и тепла к (и от) каталитической поверхности, изменение активности и свойств катализатора в процессе реакций, сложный характер каталитических процессов (совместное протекание реакций) и др.

Эти проблемы современного катализа получили свое развитие в ряде работ советских исследователей. Сюда относится разработка теории реакций на пористых катализаторах с учетом диффузионных явлений (Зельдович, Пшежецкий, Р. Рубинштейн). Экспериментальные исследования в этой области были проведены в работах Борескова с сотрудниками, посвященных связи между активностью пористых контактов и их структурой, а также Ройтера с сотрудниками.

Теория каталитических реакций, идущих в динамических условиях потока, развивалась в работах Пшежецкого и Рубинштейна, Рогинского и Тодеса. Последними дана теория течения реакций на «стареющем» катализаторе.

Советским исследователям принадлежит ряд экспериментальных и теоретических исследований по диффузионной кинетике экзотермических окислительных реакций (Бубен и Франк-Каменецкий, Темкин и Апельбаум). К этому же кругу проблем примыкают исследования кинетики гетерогенных реакций газообразования в слое углерода (Предводителев, Чуханов, Канторович и др.). Область моделирования каталитических химических реакций представлена у нас работами школы Кирпичева (Дьяконов).

* * *

В ряде важнейших явлений существенную роль играет особое состояние молекул в поверхностном слое. Исследования этих слоев составляют важную главу физической химии — учение о поверхностных явлениях. Сюда прежде всего относятся явления адсорбции.

Работы русских физико-химиков в области физической адсорбции представляют весьма значительный вклад в науку. Среди выдающихся исследований, выполненных в дореволюционный период, следует особенно отметить работы Цвета, Титова, Гурвича, Зелинского и Шилова.

Работы Цвета по адсорбционному методу разделения окрашенных веществ являются основой современной хроматографии.

Титов был одним из пионеров области экспериментального исследования статики адсорбции на пористых адсорбентах. Его работы являются теперь классическими и вошли во все современные монографии.

Исследовния Гурвича, связанные с потребностями нефтяной промышленности, представляют большой научный интерес. Широко известно правило Гурвича о постоянстве максимального количества адсорбирующего вещества, выраженного в объемных единицах.

Работы Зелинского в области применения активного угля для поглощения органических веществ привели к созданию современного противогаза. В связи с разработкой методов защиты от отравляющих веществ возникли выдающиеся исследования Шилова. Шилов ввел понятие о динамической активности слоя и скорости продвижения фронта газа в противогазе. Развитие этих работ учениками Шилова в советский период представляет ценный вклад в один из важнейших разделов химии. Особенно ценными являются многочисленные исследования Дубинина по теории и методам активации углей, работы Дубинина с сотрудниками и Киселева с сотрудниками, посвященные исследованию структуры адсорбентов и методам определения поверхности. Дубинину и Бруку принадлежит объяснение отклонения от правила Траубе при адсорбции из растворов молекул с длинными цепями (эффект ультрапористости). Шилову и Дубинину принадлежит выяснение природы окислов на поверхности и их влияния на адсорбцию растворов. Много и плодотворно работал в области неугольных адсорбентов Алексеевский.

Сочетая уравнение состояния двухмерного газа с формулой Гиббса, Фрумкин вывел термодинамически гиперболическую изотерму адсорбции и эмпирическую формулу Шишковского и рассмотрел отклонения от нее в случае сильного взаимодействия углеводородных цепей. Ему же принадлежит первая успешно выполненная экспериментальная проверка адсорбционной теории Гиббса, теория гидролитической адсорбции, рассматривающая уголь в растворе электролита как газовый электрод.

В работе по влиянию электрического поля на адсорбцию Фрумкин объяснил изменение формы электрокапиллярных кривых при введении в раствор поверхностно-активных веществ.

Жуховицкому в ряде работ удалось охватить с единой точки зрения явления адсорбции на границе раздела раствор — воздух и твердых поверхностях, в частности на пористых адсорбентах. Развитые им представления позволили в простейших случаях провести абсолютный расчет адсорбции и поверхностного натяжения, а также установить общие закономерности, характеризующие отличительные особенности адсорбированного раствора.

Систематическое рассмотрение термодинамики адсорбции было проведено Киселевым. В работах Жуховицкого, Забежинского и Тихонова была дана теория динамики адсорбции. Обширные исследования в области поверхностных явлений принадлежат Ребиндеру и его сотрудникам (Таубман, Трапезников и др.). Ими систематически исследовано влияние поверхностных слоев на свойства суспензий, эмульсий. Особенно ценные результаты получены при исследовании влияния адсорбционных слоев на деформируемость твердых тел. Ребиндером и сотрудниками получен ряд результатов большого теоретического и практического значения (электрокапиллярный эффект понижения твердости, изотерма сорбции на телах малых поверхностей и др., рецептура смазочно-охлаждающих жидкостей и др.). Исследования влияния адсорбционных слоев на смачивание привели к решению ряда принципиальных вопросов теории флотации.

Дерягиным и его сотрудниками показано, что прилегающие к твердым поверхностям слои жидкостей обладают особыми механическими свойствами.

Применяя открытый им эффект расклинивающего действия, Дерягин описал целый ряд важных явлений (устойчивость дисперсных систем, маслянистость смазочных масел и др.).

Талмуд и его сотрудники (Бреслер, Аронский и др.) исследовали ряд явлений, протекающих на поверхности, в частности, образование двухмерных коллоидов. На периметре, ограничивающем двухмерные коллоидные частицы, происходят «линейные явления», внимание к которым впервые было привлечено Талмудом. Ему же принадлежит изучение адсорбции в водных растворах белков и на так называемых ориентированных белках.

Исследования поверхностных реакций привели Гребенщикова к принципиально новым способам полировки стекла.

По имеющей большое теоретическое и практическое значение проблеме получения устойчивости и свойств аэрозолей ряд интересных работ принадлежит Петрянову и Тупицкому. Петряновым с сотрудниками разработан ряд новых методик исследования аэрозолей.

Брегером и Жуховицким теоретически исследована группа явлений связанная с влиянием поверхности на спектр колебаний ограниченного тела. Это привело к теории поверхностного натяжения металлов и зависимости теплоемкости от дисперсности тел.

* * *

В области теории электродных процессов советская электрохимия занимает ведущее место. К настоящему времени сложный комплекс вопросов теоретической электрохимии, как то вопрос о месте локализации электродвижущих сил, о строении двойного слоя и влияния его электрического поля на кинетику электродных реакций и др., получил прочную теоретическую базу, в значительной степени в результате работ советских ученых. Этим были созданы теоретические предпосылки для глубокого исследования таких важнейших технических проблем, как коррозия металлов и пассивность, электрохимическое разложение воды, работа химических источников электрического тока и др. В этих областях работы советских ученых также привели к большим достижениям.

Видную роль в развитии советской теоретической электрохимии сыграли исследования Фрумкина по электрокапиллярности, которые привели к установлению понятия о так называемом потенциале нулевого заряда, как величине, характерной для данного металла. Фрумкин дал решение «проблемы Вольта», т. е. вопроса об источнике э. д. с. гальванической цепи, установив, что между различными металлами при отсутствии заряда на их поверхности возникают в растворе разности потенциалов, имеющие ту же природу, что и известные контактные потенциалы, открытые еще Вольта. Эта идея в последнее время получила экспериментальное подтверждение в работах Карпачева и его сотрудников.

В ряде работ Фрумкину и его сотрудникам (Проскурнин, Борисова, Ворсина) впервые удалось получить правильные значения емкости двойного слоя путем прямых электрических измерений. Новые методики, разработанные ими, позволили советским электрохимикам подойти к выяснению деталей структуры двойного слоя.

Своеобразная адсорбционная методика для исследования двойного слоя на электродах с весьма развитой поверхностью, в частности, на угольном, была развита Обручевой и Фрумкиным и впоследствии Бурштейн и Кучинским для угля и Шлыгиным, Медведовским для платины. С ее помощью впервые удалось выяснить, что механизм адсорбции электролитов на угле, этом важнейшем адсорбенте, обусловлен свойствами угля как газового электрода.

Советской электрохимии принадлежит значительная заслуга в выяснении роли двойного слоя в процессе разряда ионов, скорость которого,

как впервые теоретически показал Фрумкин, а экспериментально Левина, Заринский, Иофа и др., для иона водорода на ртутном электроде зависит от структуры двойного слоя. Именно выявление роли структуры слоя в кинетике электродной реакции, подтвержденной в ряде убедительных опытов, превратило идею о возможности замедленного разряда ионов, высказанную Фольмером и ранее Леблаком, из гипотезы в теорию. Долину, Эршлеру и Фрумкину, с помощью оригинальной методики, основанной на применении переменного тока, впервые удалось измерить в прямом опыте скорость разряда иона водорода на платине с образованием адсорбированного атома водорода и проверить некоторые следствия теории замедленного разряда.

Для развития общей теории электролитического выделения водорода большое значение имеют работы Кобозева и его сотрудников (Некрасов, Монбланова), в которых впервые было выявлено значение энергии адсорбции атома водорода на металле для кинетики выделения водорода. Для металлов, хорошо адсорбирующих водород, общая теория перенапряжения водорода была дана Луковцевым.

Кабанов показал, что наличие двойного слоя на поверхности металла существенно влияет на его смачиваемость. В работах Иофа также было показано влияние поляризации на смачиваемость графитовых анодов при хлорном электролизе; Ребиндер и Венстрем выяснили, что наличие двойного слоя влияет и на механические свойства металла, облегчая его пластическую деформацию; в многочисленных работах Есина и его сотрудников были разобраны вопросы о совместном разряде двух ионов и вопросы о металлическом перенапряжении. Последняя проблема, под углом зрения теории замедленного разряда, была также рассмотрена в работах Ройтера. Иофа, исследуя перенапряжение водорода в концентрированных кислотах, дал новые доказательства влияния структуры двойного слоя на этот процесс.

Значительные успехи впервые были получены советскими электрохимиками при исследовании двойных слоев, возникающих на границе раствор — газ. Фрумкину, разработавшему новую методику такого исследования, удалось впервые получить данные о гидратации катионов и анионов. Им было также показано, что скачки потенциала в присутствии органических молекул на границе раствора зависят от строения последних и что измерение их может служить способом исследования структуры молекул.

У многих металлов на границе их с раствором помимо ионного двойного слоя имеются слои адсорбированных атомов водорода и кислорода, существенно влияющие на свойства поверхности. Исследования этих сложных систем привели к ряду результатов, имеющих большое значение для теории адсорбции и гетерогенного катализа. Фрумкин, Шлыгин и Эршлер, развив оригинальные методики, исследовали слои водорода и кислорода на платине и их взаимодействие с ионным двойным слоем. При этом была выяснена роль атомных слоев в развитии скачка потенциала на электроде и удалось с помощью электрохимических измерений исследовать изотермы адсорбции водорода на платине в весьма широком интервале давлений. Эти измерения показали неприемлемость для платины адсорбционной теории Ленгмюра. Темкин, исходя из этих данных, развил теорию адсорбции на неоднородной поверхности, характеризующейся линейной зависимостью теплоты адсорбции от заполнения.

Исследования влияния ядов на изотерму адсорбции водорода на платине, приведенные впоследствии, выявили количественные закономерности для вытеснения атомов водорода ядами с поверхности металла и показали применимость электрохимических методов к исследованию структуры металлической поверхности. Ряд интересных результатов в этом направлении был получен в работах Обручевой, Нестеровой, Веселовского, Деборина, Ракова. Впервые удалось выявить ряд особенностей

поверхностной структуры этих металлов и адсорбированных на них гидридных и окисных слоев.

Существенное развитие в работах советских электрохимиков получила теория коррозии металлов в растворах. Детализация и дальнейшая разработка классической теории коррозии, основанной на представлении о локальных элементах как основной причине коррозионного процесса, была дана в работах Акимова и Томашова, оказавших сильное влияние на постановку дела борьбы с коррозией в нашей стране. В работах Фрумкина и Левича были развиты новые взгляды на процесс коррозии, при которых коррозирующая металлическая поверхность рассматривалась как эквипотенциальная, причем к процессам, на ней идущим, применялись закономерности обычной электрохимической кинетики. Эта точка зрения была экспериментально подтверждена Колотыркиным для растворения свинца и никеля в кислотах. С близкой точки зрения вопрос о растворении металлов в кислотах рассмотрен в ряде работ Шултина.

Большие достижения имеет советская электрохимия в вопросе о пассивном состоянии металлов, которое со времени Фарадея связывалось с наличием оксидной пленки на их поверхности. Оксидная теория получила значительное развитие в работах Кистяковского, создавшего фильмовую теорию коррозии и пассивности. Ряд рентгенографических и электронографических исследований оксидных пленок принадлежит Данкову. Важные исследования оксидных пленок на железе сделаны Самарцевым. Интересные количественные наблюдения по влиянию адсорбированного кислорода на анодное растворение платины были сделаны Эршлером, показавшим, что покрытие незначительной доли поверхности металла кислородом сильно тормозит его растворение. Детальные исследования железного электрода, проведенные Кабановым и Розенцвейг, Левиной, Бурштейн, указывают, что и в этом случае пассивность металла возникает при неполном покрытии его поверхности слоем окиси. В работах Акимова и Томашова и их сотрудников были детально изучены условия образования оксидных слоев на алюминии при анодной поляризации, а также влияние окисной пленки на стационарный потенциал электрода из стали.

Следует отметить целый ряд достижений советской электрохимии в области гальванотехники. Большое количество исследований, в которых выяснилась роль коллоидов и других добавок, а также влияние переменного тока на электролитическое выделение металлов принадлежит Изгарышеву и его ученикам (Кудрявцеву, Лайнеру и др.). В области процесса электрокристаллизации, лежащего в основе гальванотехники, ценные работы были проведены Данковым и Горбуновой, а также Самарцевым и Ваграмяном. В последнее время Лошкареву удалось в значительной степени выяснить механизм влияния на электрокристаллизацию органических добавок, которые играют важную роль в гальванотехнических процессах.

Необходимо отметить ряд ценных работ по теории химических источников тока: работы Кабанова и Юдкевич, выяснившие детали механизма работы свинцовых электродов кислотного аккумулятора и их пассивации, исследования Эршлера, Кучинского и Тюрикова по механизму действия положительного электрода щелочного аккумулятора, исследования Криволуцкой, Темерина, Луковцева, исследования Маркова, работы Бурштейн по электроду воздушной деполяризации.

Значительные заслуги имеет советская электрохимия в развитии теории полярографии. В работе Брунса и Фрумкина был выяснен механизм появления полярографических максимумов.

Большие успехи были достигнуты в вопросе о механизме движения ртутных капель в электрическом поле (Левич, Фрумкин). Развитая ими теория была экспериментально проверена в работе Фрумкина и Багоцкой.

Работы советских электрохимиков в ряде случаев позволили объединить результаты электрохимических и коллоидо-химических исследований.

Так в работе Бах и Балашевой были впервые получены положительные золи платины, существование которых предсказал Фрумкин на основе изучения положения нулевой точки и других свойств платинового электрода. В работе Левиной и Заринского удалось путем измерения кинетики электродного процесса определить значение дзета-потенциала на ртути, который является, величиной, родственной электрокинетическому потенциалу коллоидной химии. Следует упомянуть о выводах коллоидохимического характера, сделанных при изучении двойного слоя, в присутствии поливалентных катионов, относящихся к вопросу о перезарядке коллоидов.

К числу существенных достижений советской электрохимии относится разработка теории концентрационной поляризации на базе современной гидродинамики (Левич).

Весьма обширные исследования проведены советскими электрохимиками в области неводных растворов и расплавов. Исследования Плотникова позволили выделить алюминий из расплавов хлористого алюминия с хлористым натрием и сделать ряд новых наблюдений над расплавами. В работе Федотьева и его сотрудников удалось получить металлический натрий из его растворов в этилендиамине. Ряд ценных прикладных и теоретических исследований по расплавам провели Карпачев и его сотрудники. Многочисленные исследования электродных потенциалов в неводных растворах проводились в лаборатории Монозона. Систематический анализ последних результатов позволил Плескову развить теорию зависимости ряда напряжений от природы растворителя и впервые указать пути для надежного сопоставления электродных потенциалов в различных растворителях.

* *
*

Исследования советских ученых в области термодинамики занимают большое место в этом разделе физической химии. Трудам русских ученых термодинамика обязана многими своими успехами. Так, многие важные исследования по термодинамике растворов были выполнены под влиянием идей Д. И. Менделеева. Д. П. Коновалов вместе с Гиббсом является автором известных законов, носящих его имя. Широко известны работы Лугинина по термохимии. Вревский провел образцовые экспериментальные и теоретические исследования по термодинамике бинарных растворов. Большое значение имеют исследования Курнакова, основоположника физико-химического анализа, создателя учения о сингулярных точках.

Интерес к термодинамике еще более возрос после Великой Октябрьской революции.

Значительное место занимают в термодинамических исследованиях советских ученых работы по термохимии.

Развитие термохимических исследований в России в первую очередь связано с именем Лугинина. Первые исследования в области термохимии были им проведены совместно со Щукаревым, Зубовым, Каблуковым. В лаборатории Лугинина, в Московском университете, в дальнейшем руководимой Поповым, был проведен ряд замечательных термохимических исследований (Попов, Бундель, Холлер, Симонов, Никонов и др.). Термохимия растворов получила у нас свое развитие в работах Мищенко, Капустинского и др.

Стремление вести исследования растворов в широком интервале составов и температур, характеризующее русскую школу, было не только сохранено, но еще более усилено увеличением интервала температур от очень низких до очень высоких и постановкой исследований при высоких давлениях (до 10 000 атм).

Существенные достижения в этом отношении представляют разрабо-

танные методики для исследования процессов под высоким давлением и при высоких температурах (Зелинский, Верещагин, Харитон, Рябинин и др.).

Пионерами в области постановки исследований по растворимости газов в жидкостях под давлением были И. Казарновский и В. Ипатьев младший. Затем термодинамические исследования в системах жидкость — газ при высоких давлениях были поставлены Кричевским с сотрудниками (Я. Казарновский, Зельвенский, Хазанова, Лебедева и др.).

Фастовским, Гоникбергом, Гурвичем, а также Харахориным, Лихтер, Тихановичем проводились исследования растворимости газов при высоких давлениях и низких температурах.

Можно без преувеличения сказать, что современная термодинамика растворимости газов в жидкостях под давлением создана трудами советских исследователей.

Исследования растворов жидкости в газе и газа в газе позволили экспериментально установить наличие ограниченной взаимной растворимости газов при давлениях до 10 000 атм (Кричевский, Большаков, Цикслис), а также позволили создать, опираясь на положения термодинамики, общую качественную картину фазовых равновесий в системе жидкость — газ.

Исследования растворимости газов в жидкостях под давлением оказались особенно мощным средством для проверки термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов. Полученный советскими исследователями экспериментальный материал по растворимости газов в жидкостях под давлением позволил обосновать термодинамические уравнения для растворов неэлектролитов в малых, но конечных концентрациях, которые точно передают все термодинамические свойства этих растворов.

Термодинамикой концентрированных жидких растворов успешно занимались Киреев и его сотрудники. Использовав большой экспериментальный материал, Киреев подверг критике теорию правильных растворов Гильдебранда, показав, что допущение этой теории о совпадении значений энтропии правильного и идеального растворов является неверным.

Исследования растворов при высоких температурах металлических, солевых и окисных расплавов, при их большом прикладном значении для металлургических процессов, имеют существенное значение для термодинамики растворов при высоких температурах.

Тарасенкову и его сотрудникам (Богословская, Бабаева, Клячко-Гурвич, Командин) принадлежат измерения упругости пара ряда бинарных расплавов хлоридов цветных металлов, обнаружившие неподчинение этих растворов закону Рауля.

Герасимов показал, как можно вычислить активности бинарного расплава из констант равновесия расплава с газом.

Исследования по сжимаемости газовых смесей представлены работами Кричевского с сотрудниками (Маркова, Левченко), Казарновского с сотрудниками (Карапетьянца, Аристова) и др. Основным вопросом было предсказание зависимости P — V — T для газовых смесей технически важных газов, по известным зависимостям для чистых газов.

Основной проблемой термодинамики химических равновесий являются систематическое накопление и правильная термодинамическая обработка данных, необходимых для вычисления равновесных условий.

Брицке и Капустинский произвели обширные экспериментальные исследования по изучению равновесия водорода с сульфидами металлов: олова, висмута, кадмия, сурьмы. К этим работам примыкают дальнейшие исследования Капустинского и его сотрудников по диссоциации окислов металлов: железа, никеля, кобальта, марганца, олова.

Большой интерес представляют исследования гетерогенных хими-

ческих равновесий, когда конденсированная фаза является раствором, твердым или жидким, как один из способов изучения термодинамики растворов (работы Капустинского, Вольского с сотрудниками, Герасимова, Самарина и др.).

Обширные исследования гомогенных равновесий образования органических соединений были проведены Фростом и его сотрудниками. Фрост и Герасимов были в СССР пионерами применения методов статистической механики для решения термодинамических задач. В этой области успешно работают Фрост, Годнев и др. Методы расчета термодинамических функций разрабатывались Киреевым. Ряд работ по определению термодинамических функций ионов выполнен Гапоном.

В последнее время Ландау развил термодинамическую теорию фазовых переходов второго рода, хорошо согласующуюся с опытными данными.

Вопросы термодинамической теории многокомпонентных систем разрабатывались в работах Семенченко, Сторонкина.

Советской науке принадлежат серьезные достижения также в теории растворов электролитов.

Синтезируя и развивая идею химической теории растворов, особенно ясно сформулированную Менделеевым, и идею электролитической диссоциации, развивавшуюся и пропагандировавшуюся в России Каблуковым, советские ученые получили ряд важных результатов по основным кардинальным проблемам теории электролитов.

Бродский и его ученики, исследуя ряд физических свойств растворов, в особенности рефракцию, подтвердили гипотезу о полной диссоциации сильных электролитов.

Особенно много сделано в СССР по проблемам взаимодействия ионов с растворителем. В Киевской школе проведено систематическое исследование электропроводности большого числа неводных растворов, показавшее значительную роль комплексов.

Ряд экспериментальных и теоретических исследований растворов электролитов принадлежит Семенченко. Интересные исследования свойств растворов электролитов методом излучения электропроводности выполнены Усановичем.

Моносзон, Плесков, Шаттенштейн получили интересные результаты исследований ряда свойств растворов в сжиженных газах, как, например, электропроводность, электродные потенциалы, кинетика реакций и т. п. Эти работы показали роль сродства растворителя к протону и дали важный материал для теории комплексообразования. Разработка этих идей непосредственно связана с развитием понятия кислоты и основания, где ряд ценных результатов получен Усановичем и Шаттенштейном.

Особую роль в современной технике и науке играют высокополимерные вещества. Эти вещества, состоящие из гигантских молекул, обладают сочетанием высоких упругих свойств и большой прочностью. В зависимости от природы веществ и температуры можно изменять свойства высокомолекулярных тел в широких пределах, что особенно ценно для техники.

В СССР успешно ведутся исследования структуры, механических и термодинамических свойств высокополимеров.

Каргин и его сотрудники (Карпов, Маркова, Лейпунская) на основании электронографического исследования высокополимеров установили ряд важных фактов и, в частности, — отсутствие кристаллической структуры у целлюлозы.

Работы Каргина и Слонимского, и Александрова и Кобеко показали роль релаксационных явлений при деформациях, идущих в различных температурных условиях, и дали методы описания механических свойств упруго-эластичных тел.

Бреслером и Френкелем дана молекулярная теория свойств высокополимеров, в которых, в отличие от теории Марка — Куна, принимается отсутствие свободного вращения вокруг валентных связей.

Термодинамика растворов высокополимеров была разобрана в работах Каргина, Кобеко, Липатова, Жуховицкого. Существенно отметить, что теоретические работы привели советских ученых к разработке метода получения ряда материалов с заранее заданными свойствами (прочные волокна, пленки, пластмасса).

* *
*

Широкие исследования по изучению и применению к разным физико-химическим проблемам природных и искусственных радиоактивных изотопов были проведены под руководством Хлопина. В ряде работ с Никитиным, Полесицким, Стариком, Герлингом, Ратнером и др. им было детально изучено распределение радиоактивных микрокомпонентов между растворами и кристаллическими солями. Изучение образования смешанных кристаллов с радиоактивными веществами в качестве «меченых атомов» привело к открытию нового типа изоморфизма с внедрением целых участков одной решетки в другую. На основании этих работ были применены в промышленности новые методы извлечения радиоактивных элементов из минералов.

Дальнейшим развитием этих работ было изучение адсорбции радиоактивных веществ на стекле и кристаллических поверхностях. Полесицкий изучал скорость изотопного обмена растворенных ионов радиоактивного брома и иода с осадками их серебряных солей. Старик показал, что, несмотря на крайнее разбавление, радиоактивные элементы могут диспергироваться в растворе в коллоидальном состоянии, а не только адсорбируются на посторонних коллоидальных частицах.

Хлопин с участием Старика, Герлинга и др. выполнил ряд исследований по применению радиоактивных методов определения возраста минералов и пород. Хлопин, Пасвик, Полесицкий и др. детально изучали природу продуктов деления ядер урана и тория при бомбардировке нейтронами, комплексные соединения этих элементов и аналитические методы их определения. Никитину впервые удалось получить молекулярные соединения радона и других элементов нулевой группы с фенолом и толуолом.

Гринберг выполнил ряд исследований с применением меченых атомов к изучению строения комплексных солей металлов платиновой группы. Для этого им были применены радиоактивные изотопы галоидов, железа и, впервые, платины, иридия и циана.

Рогинским и Брежневой и др. был выполнен ряд работ по изучению обмена галоидов на их радиоактивные изотопы в разнообразных алифатических и ароматических соединениях.

В результате систематического изучения большого числа таких обменных реакций были найдены обобщающие закономерности, связывающие кинетику обмена со строением.

Изучение и применение стабильных изотопов было наиболее полно представлено в работах Бродского и его сотрудников. Бродским была дана теория фракционирования изотопов. Им же, с участием Скарре, Шершевер, Донцовой и др. были подробно изучены реакции изотопного обмена водорода и кислорода с рядом соединений в растворе. В работах Бродского и Миклухина с участием Дадусенко, Фоменко, Грагерова и др. получены новые данные о механизме ряда реакций.

Изучением изотопного состава атмосферных осадков занимался Виноградов. Им же совместно с Тейсс был изучен изотопный состав кислорода, угольного ангидрида, карбонатов и ряда минералов. Эти исследования возникли в результате теоретических и экспериментальных работ Вернадского по геохимии изотопов.

Особо следует отметить работу Виноградова и Тейсс, в которой было показано, что кислород, выдыхаемый растениями, имеет тот же изотопный состав, как и вода, и не зависит от изотопного состава кислорода из воздуха. Этим однозначно устанавливается, что кислород фотосинтеза получается из воды.

* *
*

Изложенные выше основные достижения советской физической химии далеко не исчерпывают результатов многочисленных работ, проводимых в этой области советскими исследователями. Так, совершенно не затронуты здесь многочисленные работы, относящиеся к физико-химии коллоидов, сложившейся сейчас в самостоятельную отрасль знания, достижения которой должны явиться предметом специальной статьи. Точно так же мы не коснулись здесь развития физико-химического исследования в смежных областях науки, как, например, ряда вопросов биологической химии, биологического катализа, геохимии и др. Остались практически незатронутыми многочисленные области приложения методов физической химии к решению практических задач, метод физико-химического анализа и т. п. Изложение всех этих вопросов выходит за рамки этой статьи и должно найти место в других специальных журналах.

Во всех этих разделах советская наука имеет крупнейшие достижения. Однако еще более значительные и крупные задачи стоят перед ней на пороге 30-й годовщины Великой Октябрьской революции.

Основные пути развития советской физической химии определяются задачей, поставленной перед советской наукой товарищем Сталиным: «Не только догнать, но и превзойти достижения науки за пределами нашей страны».

Советская физическая химия, как и вся советская наука, должна прежде всего развиваться как независимая наука, способная самостоятельно решать любую научную и научно-техническую проблему.

Самостоятельность и независимость какой-либо области науки в первую очередь связаны с достаточно полным и гармоничным развитием всех ее важнейших направлений.

Советская физическая химия по праву занимает передовые позиции в мировой физико-химической науке. Однако нельзя считать, что ее достижения в полной мере удовлетворяют необычайно возросшим требованиям, которые выдвигает развитие социалистического хозяйства и культуры нашей страны.

В нашей отечественной физико-химической науке имеется еще ряд направлений и областей, которые не могут считаться развитыми в той мере, в какой это соответствует современным требованиям. Укажем здесь на недостаточно широкий фронт исследования в области фотохимических процессов, не соответствующий общей значимости этой области, недостаточное развитие работ по исследованию строения молекул спектроскопическими методами; сравнительно мало представлены у нас термохимические исследования и применение статистических методов к расчетам равновесий; недостаточно широко развиваются работы по физико-химическим основам промышленных процессов.

Наряду с этим существует еще нецелесообразная затрата сил на изучение вопросов, имеющих третьестепенное значение и часто давно утративших научную или практическую актуальность.

Самостоятельность и независимость нашей физико-химической науки далее означает неразрывную связь ее с практической жизнью, постоянное творческое взаимодействие с промышленностью.

Советская физическая химия сыграла и играет важнейшую роль в формировании и развитии ряда отраслей промышленности. Однако нельзя

сказать, чтобы во всех случаях со стороны наших исследователей проявлялась достаточная инициатива и энергия при претворении в жизнь результатов своей работы.

Важнейшая задача каждого исследователя — бороться за внедрение результатов своей работы в народное хозяйство, дать государству максимальную пользу от своей работы.

Задача развития передовой и независимой отечественной физико-химической науки может быть решена полностью только при условии смелости в постановке задач, создания новых прогрессивных методов, прокладывания новых путей развития советской физической химии. Всемерное использование методов современной физики и математики, с одной стороны, и активное внедрение методов физической химии в геологические, биологические и другие естественные науки — с другой, должны характеризовать развитие физической химии в наши дни.

Советская физическая химия сложилась как передовая область современной науки. Широта охвата проблем, высокий уровень исследования, смелость и прогрессивность ее ведущих направлений вызывают законное чувство гордости за нашу отечественную науку, уверенность в ее силах и возможностях.

Борьба с угодливостью и преклонением перед всем иностранным, стремление поднять достоинство и престиж своей отечественной науки всегда были отличительными чертами лучших представителей русской интеллигенции и в том числе выдающихся русских ученых.

Это высокое чувство патриотизма, гордости за советскую науку является неотъемлемой чертой каждого советского ученого—патриота своей социалистической Родины.

Последние годы являют нам особенно наглядные примеры того, как отдельные передовые достижения зарубежной науки используются фактическими владельцами этих результатов — правящими империалистическими кругами — отнюдь не в целях прогресса научного знания и мировой культуры, а превращаются в средство политического давления и порабощения народов.

Только наука нашего советского государства — единственного оплота цивилизации, служит делу мира и прогресса. Это налагает на нас, работников советской науки, особую ответственность за всю нашу деятельность, перед лицом нашей Родины и нашего народа.

Забота о благе своей социалистической Родины, о благе и интересах народа есть самое высокое выражение чести и достоинства советского ученого и гражданина, для которого не может быть ничего выше интересов своего социалистического Отечества.

Подводя итоги нашей работы за тридцатилетие, истекшее со дня Великой Октябрьской социалистической революции, мы уверенно смотрим в лицо будущему нашей великой Родины и нашей отечественной науки, которая, окруженная вниманием и заботой народа, советского правительства, большевистской партии, выполнит задачу, поставленную перед советскими учеными великим вождем народа — товарищем Сталиным.

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ β-НАФТИЛАМИНА ПОСТОРОННИМИ ГАЗАМИ

Б. С. Непорент

При сравнительном исследовании флуоресценции ароматических соединений в парах и растворах нами обнаружено, что прибавление посторонних газов к парам ароматических веществ в общем случае не приводит к тушению флуоресценции. Наоборот, посторонние газы, как правило, вызывают увеличение выхода — усиление флуоресценции. Исключение составляет кислород, добавление которого во всех исследованных случаях вызывало весьма эффективное тушение. Все эти явления были изучены при исследовании флуоресценции паров анилина [1]. В результате исследования было показано, что у сложных молекул в широкой области возбуждающих длин волн такие свойства, как длительность возбужденного состояния, выход флуоресценции и др., существенно зависят от длины возбуждающего света, что объясняется конкуренцией двух процессов — флуоресценции и предиссоциации, т. е. неизлучающих переходов молекулы из возбужденного состояния. В настоящей работе исследовались эти явления в парах β-нафтиламина ($C_{10}H_7NH_2$). Здесь мы излагаем результаты исследований тушения флуоресценции паров кислородом; действие остальных посторонних газов — усиление флуоресценции — будет описано в следующей статье.

Объект исследования — β-нафтиламин был выбран ввиду удобства эксперимента по расположению спектров поглощения и флуоресценции.

Длинноволновая часть спектра поглощения паров β-нафтиламина по данным Ласло [2] состоит из двух групп полос (рис. 1, *b*), лежащих в областях 3515—3289 Å и 2871—2611 Å. В интервале между этими областями по нашим измерениям (табл. 1) существует слабое сплошное поглощение. В сторону коротких волн, $\lambda < 2600$ Å, распространяется сплошное поглощение, образующее интенсивные максимумы. В растворах [3] спектр поглощения (рис. 1, *a*), как и у всех ароматических соединений, несколько смещен в сторону длинных волн и размыт. Полосы проявляются в виде максимумов.

Видимая (фиолетовая) флуоресценция растворов β-нафтиламина наблюдалась уже в 1875 г. Спектр флуоресценции алкогольного раствора, полученный Штарком и Штейбингом [4], представляет сплошную полосу, расположенную в области 3600—4800 Å. Спектр флуоресценции паров, впервые полученный Нунаном и Маршем [5], также имеет вид сплошной полосы, расположенной в области 3400—4500 Å. Авторы подчеркивают, что по сравнению со спектрами паров спектры флуоресценции растворов смещены в красную сторону и что, при равных объемных концентрациях, флуоресценция растворов более интенсивна. Вест [6], определявший сравнительные значения выходов флуоресценции растворов нафталина и его производных, приходит к выводу, что для растворов β-нафтиламина выход флуоресценции близок к единице.

Необходимая для исследований точность измерений интенсивности флуоресценции достигалась применением фотоэлемента с последующим усилением фототоков. Схема усилителя приведена на рис. 2.

Фотоэлемент *P* — сурьмяно-цезиевый в стеклянном баллоне, ограничивающем с коротковолновой стороны область чувствительности около 3400 Å. Длинноволновая граница чувствительности фотоэлемента — 6500 Å. Хорошая изоляция и экранировка всей схемы, включая батареи, и тщательное изготовление входного сопротивления R_1, полученного в виде платинового слоя на кварцевом стержне и искусственно состаренного в вакууме, обеспечили весьма стабильную работу всей системы. Коэффициент усиления усилителя по току равен $8 \cdot 10^5$. Для измерений использовался зеркальный гальванометр чувствительностью $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ А на деление шкалы. При измерениях гальванометр давал отклонение на 30—1000 делений; в последних случаях гальванометр шунтировался. Специальные опыты показали, что измеряющая система с достаточной точностью линейна в широких пределах.

Для измерений относительной интенсивности флуоресценции F (отношение интенсивности флуоресценции I_f к интенсивности возбуждающего света I_e) была осуществлена установка по схеме рис. 3.

Флуоресценция паров, находящихся в кварцевом сосуде R, возбуждается светом, выходящим из щели S монохроматора. Свечение с помощью объектива L_3 проектируется на фотоэлемент P. Для измерения интенсивности возбуждающего света перед щелью монохроматора помещается в фиксированном положении флуоресцирующий экранчик U из кристаллического уранил-калийсульфата. Свечение экранчика при этом проектируется на фотоэлемент с помощью зеркала M, объективов L_1 и L_3 и полупрозрачного зеркала Q — кварцевой пластинки, ориентированной под углом 45° к пучку света. Коэффициент отражения этой пластинки — порядка 10%. Желтый фильтр Φ удаляет ультрафиолетовый свет, рассеиваемый экранчиком U.

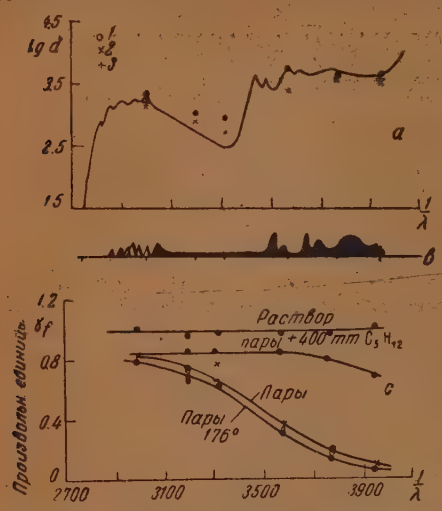


Рис. 1, *a*: Спектр поглощения раствора β-нафтиламина по данным Ласло [2]; различные точки — наши измерения. *b*: Схема спектра поглощения паров по Ласло [2] и положение линий, использованных для возбуждения флуоресценции. *c*: Значение относительного квантового выхода флуоресценции паров и раствора
○ раствор; × пары 156°; + пары 176°

Бауэн и Саутелл [7] показали, что комбинация описываемого флуоресцирующего экранчика с фотоэлементом представляет собой неселективный приемник ультрафиолетовой радиации. Поэтому получаемые из опыта значения $F = \frac{I_f}{I_e}$ могут служить для определения квантового выхода при условии неизменности спектра флуоресценции.

Перемещая флуоресцирующий экранчик из положения U в U' и обратно, можно попеременно отсчитывать интенсивности флуоресценции I_f и возбуждающего света I_e в относительных единицах. Расхождения между полученными таким образом значениями F редко превосходили 1%.

При измерениях поглощения сосудик R вместе с печкой O переносился в положение R', на место сосудика R устанавливался второй флуоресцирующий экранчик с фильтром из желтого стекла и кварцевая пластинка заменялась зеркалом с коэффициентом отражения около 30% (стекло, покрытое пленкой двуокиси титана).

Для возбуждения флуоресценции использовались следующие линии ртути: 3660, 3341, 3129, 3022, 2804, 2652 и 2537 Å (некоторые из указанных длин волн относятся к известным группам линий, например, 3650—3663 Å). Источником света служила лампа высокого давления типа СВД. Вследствие необходимости пользоваться линией 2537 Å, лампа работала при неполной нагрузке (12 V, 40 W вместо номинальных 70 V, 400 W). При этих условиях реабсорбция линии 2537 Å сравнительно невелика.

Лампа питалась от сети переменного тока 220 V. Для исключения колебаний интенсивности в цепь включалась группа барретеров. Влияние быстрых колебаний напряжения сети исключалось применением для измерений гальванометра с большим периодом. Свет лампы разлагался зеркальным монохроматором типа ИСП-17 с кварцевой призмой. Надлежащая экранировка и диафрагмирование позволили довести количество рассеянного света до малых величин, не оказывающих влияния на результаты измерений.

Исследуемые пары находились в сосудике R квадратного сечения 2×2 см из полированного плавленого кварца (рис. 4), сообщающемся с вакуумной установкой через внутренний сухой затвор b. Давление паров задается паровой баней B. Температура паров с помощью автоматического регулятора поддерживается печкой O с точностью до 1—2°. Давление посторонних газов измерялось ртутным манометром. Для измерения малых давлений до 10 мм использовался отсчетный микроскоп.

Опыты велись при различных температурах паров β-нафтиламина в интервале 125—350°C. Температура бани B была 78°C (этиловый спирт), 100°C (вода) и 110°C (толуол). *

* Повидимому, вследствие небольших загрязнений толуола температура бани, контролировавшаяся нормальным термометром, постоянно оказывалась равной 110°C, хотя температура кипения чистого толуола 110,5°C.

Соответствующие давления паров β-нафтиламина были: $p = 0{,}13$, $0{,}53$ и $0{,}95$ мм. Эти данные получены нами с помощью специально построенного манометра типа Бурдона (8).

Во всех опытах использовался β-нафтиламин Кальбаума. Посторонние газы получались по известным рецептам и подвергались тщательной очистке.

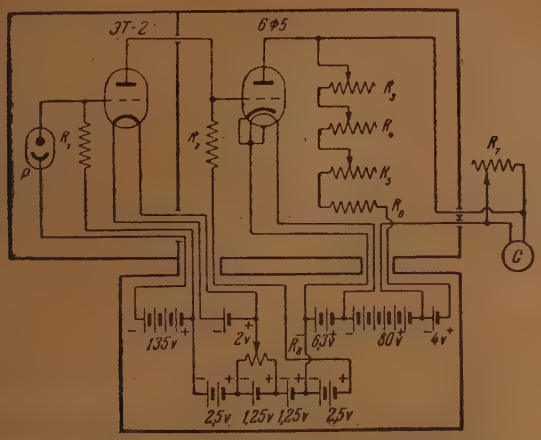


Рис. 2. Схема усилителя фото-токов:

$R_1 = 1,7 \cdot 10^9\,\Omega$; $R_2 = 5 \cdot 10^4\,\Omega$; $R_3 = 3 \cdot 10\,\Omega$; $R_4 = 3 \cdot 10^8\,\Omega$, $R_5 = 3 \cdot 10^8\,\Omega$; $R_6 = 3 \cdot 10^8\,\Omega$; $R_7 = 1 \cdot 10^8\,\Omega$; $R_8 = 2 \cdot 10^8\,\Omega$

Результаты исследования

Спектр флуоресценции паров β-нафтиламина в согласии с данными Нунана и Марша [6] имеет вид сплошной полосы, лежащей в области 3300—4500 Å. Область возбуждения флуоресценции паров простирается от начала спектра поглощения (∾3500 Å) в сторону коротких волн — до 2500 Å и дальше. По мере продвижения в сторону коротких волн выход флуоресценции быстро уменьшается. Слабая флуоресценция возбуждается также линией 3660 Å, расположенной со стороны длинных волн вне области заметного поглощения. В противоположность случаю возбуждения в области спектра поглощения, интенсивность свечения быстро возрастает при повышении температуры паров. При температуре паров 300° С удается возбудить слабую антистоксову флуоресценцию даже линией 4047 Å.

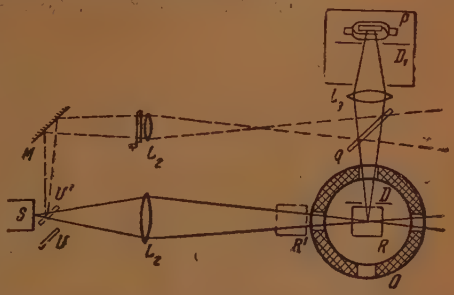


Рис. 3. Схема установки для измерений

Возбуждаемая линией 3660 Å флуоресценция не является антистоксовой, так как центр тяжести полосы флуоресценции расположен вблизи этой линии (рис. 5). Относительная интенсивность флуоресценции возрастает с повышением температуры по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 6). Энергия кванта $\lambda = 3660$ Å, очевидно, несколько меньше расстояния между нулевыми колебательными уровнями (точнее, между наиболее «населенными» при данной температуре уровнями нижнего и низшими колебательными уровнями верхнего электронного состояния). Поглощение света связано при этом с компенсацией дефицита энергии ΔE за счет запаса колебательной энергии молекулы. Приближенная

оценка этого дефицита, по формуле Аррениуса *, приводит к значению $\Delta E = 1900$ см$^{-1}$ или 5300 кал/моль. Эта величина имеет, повидимому, правильный порядок, так как при увеличении поглощаемого кванта на 2700 см$^{-1}$ ($\lambda_e = 3341$ Å) исчезает эффект возрастания интенсивности флуоресценции с температурой.

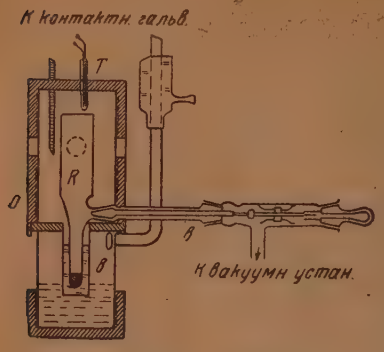


Рис. 4. Сосудик для измерений

Общий вид спектра флуоресценции и распределение энергии в нем практически не зависят от изменения длины волны возбуждающего света, температуры, давления паров нафтиламина (в пределах 0,13—0,95 мм) и давления посторонних газов. Исключение составляет спектр флуоресценции, возбуждаемой линией $\lambda_e = 4047$ Å, который ограничен со стороны коротких волн около 3600 Å. Возможно, что это обусловлено реабсорбцией, так как для увеличения интенсивности спектр был получен при давлении паров нафтиламина порядка 30—35 мм.

При возбуждении линиями $\lambda_e = 3660$ Å и $\lambda_e = 3341$ Å в спектре флуоресценции с коротковолновой стороны наблюдаются слабые максимумы, расположенные около 3375, 3410, 3460, 3480, 3520 и 3580 Å. По положению

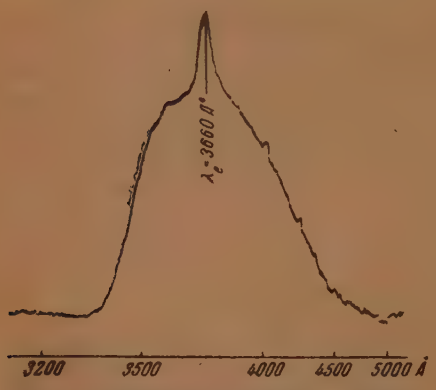


Рис. 5. Микрофотограмма спектра флуоресценции, возбуждаемой линией $\lambda_e = 3660$ Å. На микрофотограмме видна рассеянная возбуждающая линия

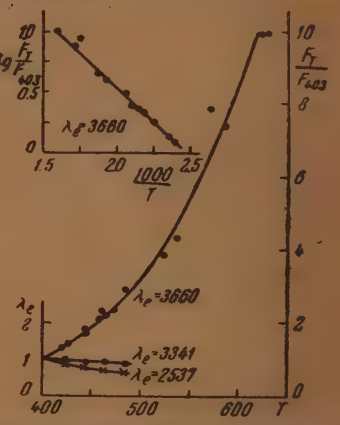


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции, возбуждаемой линией $\lambda_e = 3660$ Å, от температуры паров. Для сравнения дано то же для $\lambda_e = 3341$; 2532 Å; вверху — кривая для $\lambda_e = 3660$ Å в логарифмической форме

первые максимумы приблизительно совпадают с полосами, обнаруженными Ласло в спектре поглощения паров, последний находится вне области поглощения. По мере уменьшения длины волны возбуждающего света, при переходе к возбуждению в диффузной и сплошной области спектра

* Применение формулы Аррениуса к системам, обладающим многими степенями свободы, связано, как известно, с неизбежными ошибками. Следует, однако, заметить, что существующие выражения, выведенные для групп слабо связанных осцилляторов, также неприменимы к этому случаю. Расчет же по формуле Планка — Эйнштейна невозможен, так как неизвестны частоты собственных колебаний молекулы нафтиламина.

поглощения максимумы в спектре флуоресценции исчезают. Прибавление посторонних газов (пентан) вызывает их появление, так же как в наших наблюдениях для паров анилина [1]. Повышение температуры действует, как уменьшение длины волны возбуждающего света.

Обнаруженная независимость спектра флуоресценции от длины волны возбуждающего света и внешних условий позволяет использовать получаемые при измерениях значения относительной интенсивности флуоресценции для вычисления относительных значений квантового выхода. Необходимые для этого значения коэффициента поглощения ε были измерены для всех возбуждающих флуоресценцию линий ртути (кроме $\lambda = 3660$ Å и $\lambda = 4047$ Å, для которых поглощение весьма слабо). Поскольку измерения производились в коротком сосуде ($l = 2$ см), поглощение было невелико и полученные данные не могут претендовать на столь большую точность, как измерение интенсивности флуоресценции. Результаты измерений для паров и растворов в гексане приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные коэффициенты поглощения ε β-нафтиламина

Давление паров нафтиламина p_N в мм	Т-ра паров, t°	Давление посторон. газа	Длина волны λ (Å)					
			3341	3129	3022	2804	2652	2537
0,95	150	0	1300	750	500	2250	3650	2900
0,95	150	He 45 мм	950	—	—	1750	2800	2200
0,95	150	C_5H_{12} 400 мм	1400	—	—	—	3750	2950
0,95	150	O_2 31 мм	1200	—	—	—	3600	2800
0,53	150	0	1300	—	—	—	3500	2600
0,53	170	0	1400	—	—	—	4100	3000
Раствор в C_6H_{14} $c = 4 \cdot 10^{-5}$			2300	1000	900	5500	4750	4000

Кривая поглощения раствора β-нафтиламина в гексане по данным Ласло приведена на рис. 1,*а*. Там же отмечены результаты наших измерений, которые удовлетворительно совпадают с данными Ласло, за исключением области сравнительно малых значений коэффициента поглощения. При рассмотрении результатов бросается в глаза возрастание коэффициента поглощения при повышении температуры паров и, особенно, при переходе от паров к раствору. Увеличение коэффициента поглощения паров с температурой следует, повидимому, связывать с увеличением, по мере возрастания колебательной энергии молекулы, числа возможных комбинаций уровней верхнего и нижнего электронных состояний, отвечающих поглощению данной длины волны. Возможно, что при этом имеет место также снятие запретов вследствие возбуждения колебаний, нарушающих симметрию молекулы. Снятием запретов можно объяснить также увеличение коэффициента поглощения при переходе от паров к растворам. К вопросу о зависимости коэффициента поглощения от давления паров β-нафтиламина и посторонних газов мы обратимся несколько ниже.

При измерениях относительной интенсивности флуоресценции специальными опытами была установлена независимость этой величины от интенсивности возбуждающего света.

Вычисленные на основании измерений относительной интенсивности флуоресценции значения относительного квантового выхода γ_f приводятся в табл. 2 и на рис. 1,*c*, где данные табл. 2 отмечены точками, а результаты определения γ_f независимым путем — по тушению флуоресценции (см. ниже)— отмечены крестиками.

Таблица 2

Относительные значения квантового выхода γ_f флуоресценции β-нафтиламина

		Длина волны возбуждающего света (Å)					
		3341	3129	3022	2804	2652	2537
Раствор в C_6H_{14}:	$c=4\cdot10^{-5}$	1,00	0,94	0,98	0,97	0,97	1,00
Пары $p_N = 0,95$;	$t = 156°$	0,84	0,69	0,75	0,35	0,15	0,072
Пары $p_N = 0,53$;	$t = 156°$	0,80	0,65	—	—	0,15	—
Пары $p_N = 0,13$;	$t = 156°$	0,55	0,44	—	—	0,10	—

Независимость выхода флуоресценции растворов от длины волны возбуждающего света является характерным свойством сложных молекул [9]. Наблюдаемое в парах уменьшение γ_f при уменьшении λ_e подтверждает предположение о наличии предиссоциационных неизлучающих переходов. (Значения квантового выхода паров и растворов получаются при измерениях в различных относительных единицах. Для паров $\gamma_f = 0,84$, при $\lambda_e = 3341$ Å принято для удобства сопоставления с результатами измерений длительности возбужденных состояний.) Для всех вычислений использованы значения коэффициента поглощения паров при давлении нафтиламина $p_N = 0,95$ мм. Сравнение результатов, полученных для разных давлений паров β-нафтиламина, показывает, что при уменьшении давления паров происходит кажущееся уменьшение выхода флуоресценции, что объясняется несоблюдением закона Бэра (см. табл. 1). Поэтому значения γ_f для $p_N = 0,53$ и $p_N = 0,13$ условны.

Причина расхождений состоит в следующем. Уже первые опыты по исследованию влияния посторонних газов показали, что, кроме тушения и усиления флуоресценции, имеют место еще дополнительные воздействия посторонних газов. Этот эффект проявляется в виде быстрого уменьшения значения коэффициента поглощения ε и, следовательно, интенсивности флуоресценции F, происходящего при прибавлении малых количеств посторонних газов, состоящих из легких атомов или молекул. Уменьшение значений ε и F достигает определенного предела (до 35% в зависимости от давления паров β-нафтиламина), при дальнейшем увеличении давления постороннего газа величины ε и F остаются неизменными. Добавление тяжелых посторонних газов, как и увеличение упругости паров β-нафтиламина, действует в обратном направлении. Именно с этими эффектами связаны обнаруженные нами (табл. 1) отклонения от закона Бэра.

Результаты исследования основных характеристик рассматриваемого явления и объяснение его послужат предметом отдельного сообщения. Существенно, что эффект обусловлен воздействиями на молекулы β-нафтиламина в нижнем электронном состоянии и связан, повидимому, с возбуждением в них некоторых типов колебаний.

Везде в дальнейшем влияние рассматриваемого явления «частичного тушения» исключено путем введения специальных поправок.

Опыты по тушению флуоресценции паров β-нафтиламина кислородом преследовали своей целью определение зависимости длительности возбужденного состояния молекул β-нафтиламина от температуры и длины волны возбуждающего света. Для возбуждения флуоресценции использовались показанные на рис. 1,*b* семь линий ртути от 3660 до 2537 Å.

На рис. 7 приведены результаты пяти серий измерений, сделанных в разное время при трех различных давлениях паров β-нафтиламина. Температура паров во всех опытах была 151°. По оси ординат отложены значения F_z/F_0 — отношения интенсивности флуоресценции в присутствии

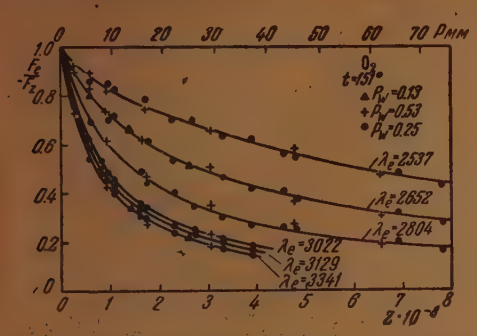


Рис. 7. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина кислородом при 156°; для различных длин волн возбуждающего света и при различных упругостях паров β-нафтиламина:
$t^\circ = 151$; $\times p_N = 0{,}13$; $+ p_N = 0{,}53$; $\bullet\ p_N = 0{,}95$

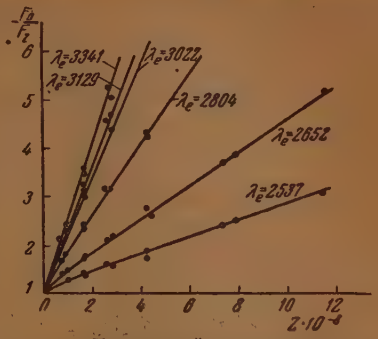


Рис. 8. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина при различных температурах в форме, отвечающей уравнению Штерна — Фольмера:
$t = 130°$; $p_N = 0{,}95$

кислорода к интенсивности в его отсутствии. По оси абсцисс отложены числа столкновений в секунду z возбужденной молекулы β-нафтиламина с молекулами кислорода *. Сверху на рисунке показаны соответствующие давления кислорода. Давления p_N паров β-нафтиламина, при которых производились эксперименты, а также длины волн λ_e возбуждающего света показаны на чертеже.

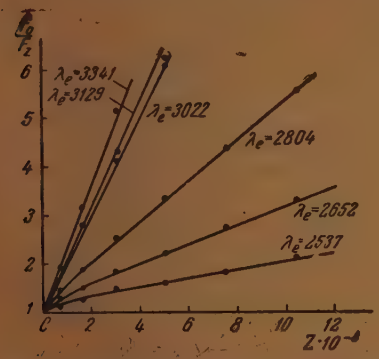


Рис. 9. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина при различных температурах в форме, отвечающей уравнению Штерна — Фольмера:
$t = 151°$; $p_N = 0{,}95$; $0{,}53$; $0{,}13$

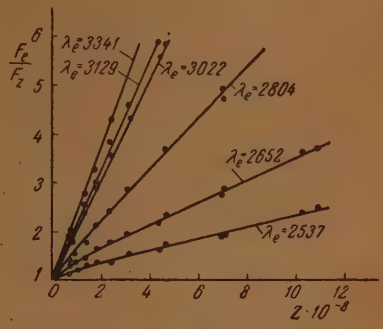


Рис. 10. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина при различных температурах в форме, отвечающей уравнению Штерна — Фольмера:
$t = 172°$; $p_N = 0{,}95$

Из приведенных данных следует, что в согласии с нашими предположениями тушение и, следовательно, длительность возбужденного состояния уменьшаются при уменьшении длины волны возбуждающего света. Тушение практически не зависит от давления паров β-нафтиламина, изменяющегося в различных опытах от $p_N = 0{,}13$ мм до $p_N = 0{,}95$ мм.

* Вычислено по формуле кинетической теории газов. Значения радиусов молекул приняты следующие: для O_2 — 1,49 Å, по литературным данным; для β-нафтиламина — 3,5 Å, по аналогии с другими производными бензола и нафталина.

Опыты велись при четырех температурах: $t = 130$, 151, 172 и 193° С. Результаты всех измерений изображены на рис. 8—12 в форме, соответствующей линейному виду уравнения Штерна — Фольмера:

$$\frac{F_0}{F_z} = 1 + \varepsilon_q \tau_z, \tag{1}$$

где ε_q — эффективность тушащих столкновений; τ — длительность возбужденного состояния молекулы β-нафтиламина.

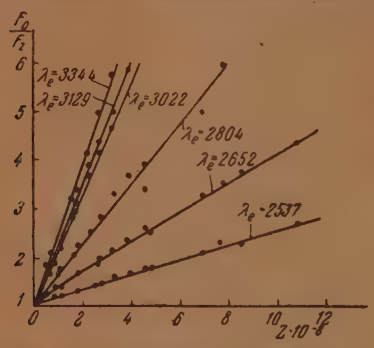


Рис. 11. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина при различных температурах в форме, отвечающей уравнению Штерна — Фольмера: $t = 193°$; $p_N = 0{,}95$

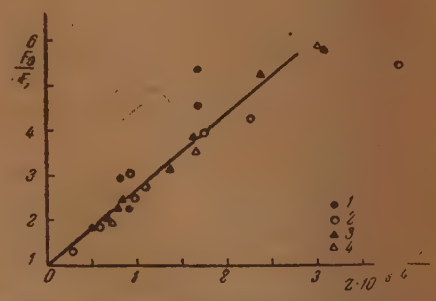


Рис. 12. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина при возбуждении $\lambda_e = 3660$ Å и различных температурах: $\lambda_e = 3660$ Å; $p_N = 0{,}95$ мм; 1 — $t = 130°$; 2 — $t = 151°$; 3 — $t = 172°$; 4 — $t = 194°$ С

Из чертежей видно, что требуемая линейная зависимость соблюдается вполне удовлетворительно при значениях $z > 0{,}5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^3$. При меньших значениях прямые искривляются по направлению к оси абсцисс. Именно такое искажение формы прямых $\frac{F_0}{F_z} = \varphi(z)$ должно быть следствием наличия явления «частичного тушения» параллельно с основным процессом. Действительно, «частичное тушение» характеризуется быстрым уменьшением интенсивности флуоресценции уже при сравнительно небольших давлениях постороннего газа. Затем устанавливается постоянная интенсивность флуоресценции, не зависящая от дальнейшего увеличения давления постороннего газа.

Обозначая долю флуоресценции, погашаемую при частичном тушении, через F', легко показать, что линии F_0/F_z должны при больших значениях z представлять собой прямые с углом наклона ψ, равным

$$\psi = \operatorname{arctg} \varepsilon_q \tau \cdot \frac{F_0}{F_0 - F'}. \tag{2}$$

Продолжение этих прямых должно пересекать ось ординат при значении

$$\left(\frac{F_0}{F_z}\right)_{z=0} = \frac{F_0}{F_0 - F'}. \tag{3}$$

Фактически $\frac{F_0}{F_z} = 1$ при $z = 0$. Поэтому в переходной области малых значений z, отвечающей сосуществованию «частичного тушения» и тушения кислородом, закономерность $\frac{F_0}{F_z}$ должна представлять собой кривую, соединяющую начало координат с прямой (2).

Приведенные соображения показывают, что обнаруженные нами отклонения закономерностей тушения флуоресценции кислородом от уравнения Штерна — Фольмера полностью описываются, исходя из допущения о наличии параллельного процесса «частичного тушения». Таким образом значения τ, определяемые из угла наклона соответствующих прямых, требуют введения поправки $\frac{F-F'}{F_0}$ согласно уравнению (2). Все приводящиеся ниже данные получены с учетом этой поправки, определяемой согласно (3) экстраполяцией прямых к $z = 0$.

Результаты эксперимента позволяют определить значения произведения $\varepsilon_q \tau$ — эффективности тушащих столкновений на длительность возбужденного состояния. Мы принимаем $\varepsilon_q = 1$ на основании следующих соображений.

В нашей работе [1] было показано, что при тушении флуоресценции паров анилина кислородом эффективность тушащих столкновений ε_q не зависит от длины волны возбуждающего света λ_e. В пользу этого говорят также опыты Вартаняна [10], в которых кислород, в отличие от других посторонних газов, равномерно тушит весь спектр резонансной флуоресценции паров анилина, т. е. каждое столкновение молекулы кислорода с возбужденной молекулой анилина выводит последнюю из строя. В одной из последних работ Теренин [11], рассматривая фотохимические процессы в ароматических соединениях в присутствии кислорода, показал, что наиболее вероятным является допущение «парамагнитного» тушения флуоресценции, механизм которого обусловлен мультиплетностью, т. е. электронным состоянием системы, а не запасом колебательной энергии компонент. Это подтверждает предположение о независимости величины ε_q от λ_e.

Наконец, удовлетворительное согласие полученных непосредственно значений квантового выхода флуоресценции паров β-нафтиламина со значениями, вычисленными из опытов по тушению флуоресценции (см. ниже) в предположении $\varepsilon_q = 1$, также свидетельствует о правильности сделанного допущения.

Возвратимся к графикам рис. 8—12. Для $\lambda_e = 3660$ Å данные для всех температур приведены на рис. 12. Несмотря на значительные ошибки, сопровождающие измерения интенсивности очень слабой флуоресценции, возбуждаемой этой длиной волны, полученные результаты ясно показывают, что длительность возбужденного состояния не зависит от температуры, так как все точки беспорядочно разбросаны вокруг среднего значения. Полученный результат подтверждает сделанный ранее вывод, что при поглощении $\lambda_e = 3660$ Å достигаются самые низкие колебательные уровни возбужденного состояния. Действительно, при возбуждении всеми другими длинами волн (см. рис. 8—11) наблюдается уменьшение длительности возбужденного состояния, сказывающееся на уменьшении наклона прямых при возрастании температуры. Заметим еще, что независимость тушащего действия от температуры при $\lambda_e = 3660$ Å также подтверждает предположенную нами независимость ε_q от температуры.

Результаты определений длительности возбужденного состояния τ для всех данных, представленных на рис. 8—12, сведены в табл. 3. При определении τ введены все необходимые поправки, которые, заметим сразу, весьма невелики и их введение практически не сказывается на интерпретации полученных результатов.

Существенный интерес представляют значения величины $1/\tau$, равные сумме вероятностей испускания f и неизлучающего перехода d. Значения $1/\tau = f + d$ в зависимости от энергии поглощенного молекулой кванта представлены на рис. 13. По оси ординат отложены значения $f + d$, по оси абсцисс — частота поглощенного кванта ν_e для $t = 130°$. Для более высоких температур паров $t = 151°$, $172°$ и $193°$ С к величине ν_e прибавлена величина q, равная соответственно 500, 1000 и 1500 см$^{-1}$.

Таблица 3

Длительности возбужденных состояний молекулы β-нафтиламина в различных условиях (значения $\tau \cdot 10^8$)

Темп-ра $t°$ C	Длина волны возбуждающего света (Å)						
	3660	3341	3129	3022	2804	2652	2537
130	1,62	1,51	1,30	1,19	0,815	0,385	0,195
151	1,62	1,41	1,24	1,12	0,685	0,355	0,165
172	1,62	1,33	1,12	1,04	0,600	0,265	0,140
193	1,62	1,28	1,08	1,00	0,495	0,230	0,105

При этом, как легко видеть из чертежа, большинство точек укладывается на одну общую кривую, что свидетельствует об эквивалентности оптического и термического способа увеличения запаса колебательной энергии молекулы в возбужденном состоянии, если принять молярную теплоемкость паров β-нафтиламина равной

$$c_p = 24 \frac{\text{см}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \text{ или } c_p = 67 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

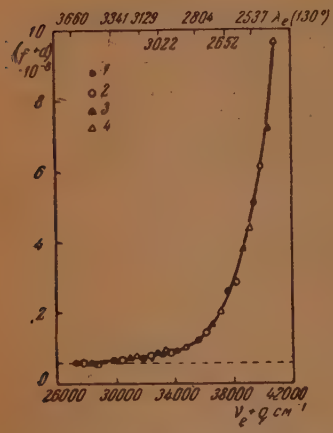


Рис. 13. Зависимость значений длительности возбужденного состояния $1/\tau = f + d$ от запаса энергии возбужденной молекулы β-нафтиламина (см. текст):

1 — $t = 130°$; 2 — $t = 151°$; 3 — $t = 172°$; 4 — $t = 193°$C

В литературе не имеется данных о теплоемкости паров β-нафтиламина. Жидкий β-нафтиламин при 150° имеет теплоемкость, равную * $c_p = 61 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ — значение, близкое к предполагаемому нами для паров. Таким образом, полученное нами значение теплоемкости паров β-нафтиламина можно считать удовлетворительным.

Выше уже указывалось, что при поглощении кванта $\lambda_e = 3660$ Å достигаются низшие колебательные уровни возбужденного состояния. Из рис. 13 отчетливо видно, что величина $f + d$ начинает возрастать только при поглощении квантов большей величины. Из этих соображений мы приняли вероятность неизлучающего перехода $d = 0$ и, следовательно, $f = \frac{1}{\tau}$ при $\lambda_e = 3660$ Å.

Полагая полученное значение вероятности испускания $f = 0{,}6 \cdot 10^8$ сек$^{-1}$ (показанное на рис. 13 пунктиром) не зависящим от запаса колебательной энергии возбужденной молекулы, легко определить значения d для всех остальных случаев. Эти значения сведены в табл. 4.

Как и следовало ожидать, вероятность неизлучающих переходов d быстро возрастает при увеличении запаса колебательной энергии возбужденного электронного состояния.

Пользуясь полученными значениями f и d, легко вычислить квантовый выход флуоресценции γ_f по формуле

$$\gamma_f = \frac{f}{f + d}. \tag{4}$$

* См. таблицы Ландольт-Бернштейна.

Таблица 4

Значение вероятностей неизлучающего перехода d для молекулы β-нафтиламина, возбужденной в различных условиях (значения $d \cdot 10^{-8}$)

Темп-ра $t°$ C	$\lambda_e = 3660$	3341	3129	3022	2804	2652	2537
	$\nu_e = 27250$	29930	31930	33090	35660	37660	39400
130	0	0,06	0,17	0,24	0,63	2,00	4,50
151	0	0,11	0,21	0,29	0,86	2,24	5,53
172	0	0,15	0,29	0,36	1,06	3,20	6,65
193	0	0,18	0,33	0,40	1,43	3,78	9,10

Результаты расчета сведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения квантового выхода флуоресценции γ_f паров β-нафтиламина при различных условиях возбуждения, определенные по тушению флуоресценции

Темп-ра $t°$ C	$\lambda_e = 3660$	3341	3129	3022	2804	2652	2537
	$\nu_e = 27250$	29930	31930	33090	35660	37660	39400
130	1	0,91	0,78	0,72	0,49	0,23	0,12
151	1	0,85	0,74	0,68	0,42	0,21	0,10
172	1	0,80	0,67	0,63	0,37	0,16	0,085
193	1	0,77	0,64	0,60	0,30	0,14	0,063

Приведенные данные графически изображены на рис. 1,*c* вместе с результатами непосредственных измерений. Совпадение следует считать удовлетворительным, учитывая сравнительно невысокую точность измерения коэффициентов поглощения, использованных при получении данных табл. 2. Полученное совпадение подтверждает правильность предположения о независимости вероятности испускания f от длины волны возбуждающего света λ_e и температуры паров t.

Мы не располагаем данными, позволяющими определить абсолютную величину квантового выхода. Значение $\gamma_f = 0{,}84$ при $t = 156°$ принято нами для приведения относительных значений табл. 2 к значениям табл. 5, Вест [6] находит квантовый выход флуоресценции раствора β-нафтиламина в гексане равным единице. Поскольку значения интенсивности флуоресценции паров при прочих равных условиях (одинаковые объемные концентрации, коэффициенты поглощения, квантовые выходы) имеют один порядок с флуоресценцией растворов, можно с некоторой степенью уверенности считать, что максимальные квантовые выходы флуоресценции паров и растворов мало отличаются друг от друга.

Заметим, что зависимость вероятности неизлучающего перехода от запаса энергии имеет для молекулы анилина такой же характер, как и для β-нафтиламина. Об этом свидетельствует кривая рис. 14, построенная по данным наших измерений [1].

Возвратимся к температурной зависимости вероятности неизлучающих переходов. На рис. 15 данные табл. 4 приведены в логарифмическом виде. В области больших значений запаса колебательной энергии возбужденной молекулы соблюдается зависимость вида

$$d = Ae^{\alpha(\nu_e + q)},$$

где A и α — некоторые константы.

Экстраполяция логарифмической прямой к малым ν_e приводит к значениям d меньшим, чем определяемые экспериментально. Более того, в этой области точки не лежат на общей кривой, т. е. при малых запасах колебательной энергии возбужденной молекулы способы возбуждения — термический и оптический — в действительности неэквивалентны. Это легко объяснить, вспомнив, что при больших запасах колебательной энергии все типы собственных колебаний находятся в статистическом

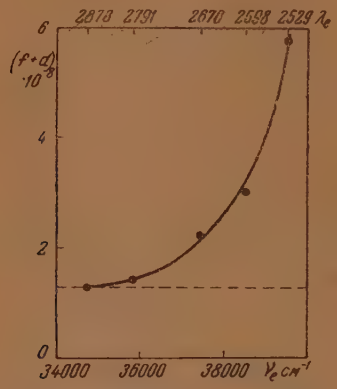


Рис. 14. Зависимость обратных значений длительности возбужденного состояния от запаса энергии возбужденной молекулы анилина по данным работы [1]

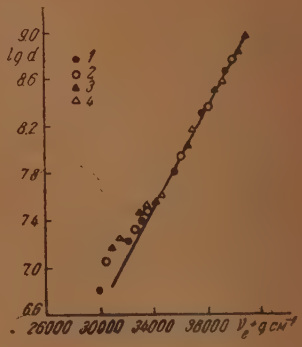


Рис. 15. Зависимость логарифма вероятности неизлучающих переходов от запаса энергии возбужденной молекулы β-нафтиламина:
1 — t = 130°; 2 — t = 151°; 3 — t = 172°; 4 — t = 193°C

равновесии, вследствие взаимодействий, обусловленных резонансом Ферми и непосредственной связью между собственными колебаниями. При этом валентные колебания, отличающиеся большими частотами, быстро теряют избыточный запас энергии, даже если они и были сильно возбуждены при электронном переходе. Поскольку, однако, неизлучающий переход молекулы требует достаточно сильного возбуждения в числе прочих хотя бы одного валентного колебания, наличие большой связи между колебаниями несколько уменьшает вероятность этого перехода. С другой стороны, когда связь между различными колебаниями слаба (об этом свидетельствует, в частности, дискретность спектра поглощения), оптически возбужденные сильные валентные колебания могут сыграть свою роль в процессе неизлучающего перехода прежде, чем их энергия полностью рассеется между другими колебаниями, имеющими малые кванты.

Иными словами, вероятность перераспределения энергии между различными собственными колебаниями имеет при малых запасах колебательной энергии меньшую величину, чем вероятность неизлучающих переходов, протекание которых связано, в частности, с возбуждением колебаний, имеющих большие частоты. Вместе с этим, вероятность перераспределения энергии возрастает при увеличении запаса колебательной энергии быстрее, чем вероятность неизлучающих переходов. Независимость вероятности неизлучающих переходов от способа возбуждения колебательной энергии (термический и оптический) имеет место лишь в тех случаях, когда вероятность перераспределения энергии между собственными колебаниями весьма велика. Заметим, что эта величина все более и более возрастает как при увеличении запаса колебательной энергии, так и по мере усложнения молекулы.

Рассматриваемые соотношения непосредственно связаны с явлением мономолекулярного распада. Очевидно, что определенная нами величина

$d = \varphi(\nu_e + q)$ эквивалентна удельной скорости мономолекулярного распада $k_q = f(q)$ *.

Среди исследователей существуют две точки зрения о зависимости k_q от q [12]. Согласно первой, $k_q = 0$ при $q < q_0$ и $k_q = \text{const}$ при $q > q_0$. Согласно второй, k_q представляет собой быстро растущую функцию от q. Условия химического эксперимента не позволяют задать молекулам определенную энергию и определить $k_q = f(q)$. Более того, сложность выражений для константы скорости K создает практически одинаковую применимость различных теорий к экспериментальным данным. В терминах химической теории зависимость $d = \varphi(\nu_e + q)$ выразится как

$$k_q = f(\nu_0 + q_\nu + q_t),$$

где ν_0 — расстояние между электронными уровнями; $q_v + q_t$ — запас колебательной энергии молекулы, возбужденной оптически при поглощении кванта $\nu_e = \nu_0 + q_\nu$, и обусловленный также запасом тепловой энергии нижнего электронного состояния **.

Таким образом, наши данные относятся к электронно-возбужденным молекулам, причем определяется зависимость k_q от определенных приращений запаса колебательной энергии q_ν, так как распределение молекул по энергиям q_t подчиняется статистическим закономерностям. Сказанное относится, конечно, к области эквивалентности оптического и термического способов возбуждения колебаний. В области меньших значений запаса колебательной энергии проявляется специфичность тех или иных видов колебаний и постановка вопроса об общей зависимости k_q от q не имеет смысла. Правда, теория молекулярных реакций по своему существу относится к молекулам, обладающим большим запасом колебательной энергии. Обнаруженная нами в области эквивалентности оптического и термического возбуждения экспоненциальная зависимость k_q от q свидетельствует о принципиальной правильности второй из перечисленных выше точек зрения. Однако отсутствие достаточно большого материала для различных типов молекул исключает пока возможность дальнейших выводов. Результаты предлагаемой работы позволяют сделать еще ряд выводов относительно свойств возбужденных состояний сложных молекул и их зависимости от запаса колебательной энергии и внешних условий. Мы не касаемся здесь этих вопросов, оставляя их обсуждение до следующей статьи, материалы которой позволяют значительно расширить и уточнить эти выводы.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Теренину за неизменный интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Исследована зависимость спектра и относительных значений квантового выхода флуоресценции паров β-нафтиламина от длины волны возбуждающего света, температуры, упругости паров β-нафтиламина и давления кислорода. В качестве предельного случая исследована также флуоресценция растворов β-нафтиламина.

2. Установлено, что общий вид и распределение энергии в спектрах флуоресценции не зависят от длины возбуждающего света и внешних условий. С длинноволновой стороны в спектрах наблюдается несколько полос, исчезающих при увеличении возбуждающего кванта и возрастании температуры и появляющихся вновь при добавлении посторонних газов.

3. Область возбуждения флуоресценции паров начинается от длинноволновой границы спектра поглощения. По мере увеличения возбуждаю-

* Удельная скорость входит в выражение для константы скорости реакции $K = \int k_q w_q \, dq$, где w_q — доля молекул, обладающих энергией в интервале от q до $q + dq$.

** Такое деление условно и, строго говоря, можно рассматривать только сумму $q_\nu + q_t$.

щего кванта и увеличения температуры выход флуоресценции паров уменьшается. Выход флуоресценции растворов остается при этом неизменным.

4. Обнаружена антистоксова флуоресценция паров β-нафтиламина, возбуждаемая при высоких температурах линией $\lambda = 4047$ Å. Обнаружена также флуоресценция, возбуждаемая в области $\lambda = 3660$ Å, расположенной вне спектра поглощения. Установлена экспоненциальная зависимость последнего свечения от температуры, позволяющая оценить расстояние между электронными уровнями молекулы β-нафтиламина.

5. При исследовании влияния посторонних газов на флуоресценцию паров β-нафтиламина установлено: a) кислород тушит флуоресценцию; b) остальные посторонние газы вызывают увеличение выхода (усиление) флуоресценции; c) все посторонние газы, кроме этого, при небольших давлениях оказывают влияние на интенсивность флуоресценции и одновременно на коэффициент поглощения; явление достигает определенного предела уже при небольших давлениях посторонних газов, зависит от упругости паров β-нафтиламина и находится в связи с установленными нами отклонениями поглощения света парами β-нафтиламина от закона Бэра. Последние два явления составят предмет двух последующих сообщений.

6. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина кислородом исследовано при четырех температурах паров для семи различных значений возбуждающих длин волн. Установлена независимость тушения от упругости паров β-нафтиламина. Тушение, при исключении побочных эффектов, удовлетворяет формуле Штерна — Фольмера. Приведены соображения, позволяющие считать эффективность тушащих столкновений равной единице. Установлено, что длительности возбужденных состояний изменяются параллельно с изменением выхода флуоресценции, уменьшаясь от максимального значения $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ сек. Уменьшение τ обусловлено увеличением вероятности неизлучающих переходов, сопровождающих возрастание запаса колебательной энергии возбужденной молекулы. Вероятность испускания света остается при этом неизменной.

7. Показано, что свойства возбужденного состояния при большом запасе колебательной энергии не зависят от способа увеличения этого запаса — за счет тепловой энергии или за счет поглощенного кванта. На основании этого из полученных по измерениям тушения данных вычислена теплоемкость паров β-нафтиламина, равная $67 \frac{\text{кал.}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$. Для области эквивалентности оптического и термического способов возбуждения колебаний установлена показательная зависимость вероятности неизлучающих переходов от запаса колебательной энергии, что существенно для теории мономолекулярного распада. Установлена существенная роль вероятности перераспределения колебательной энергии между различными собственными колебаниями молекулы, определяющей во многом ее свойства.

Ленинградский Государственный оптический институт

Поступила
14.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Непорент, Журн. физ. хим. **13**, 965, 1939.
2. Lazslo, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 355, 1926.
3. Hertel, ZS. Electroch. **47**, 813, 1941.
4. Stark u. Steubing, Phys. ZS. **7**, 481, 1908.
5. Marsha. oth., J. Ch. Soc. **123**, 2149, 2747, 3315; 1923, **125**, 2033, 1924.
6. West, Ann. Amer. Acad. Sci. **41**, 209, 1941.
7. Bowen a. Sowtell, Trans. Farad. Soc. **33**, 1425, 1937.
8. Melville a. Farkas, Experimental methods in gas reactions, p. 85, London, 1938.
9. Соломин и Вавилов, Докл. АН СССР, **31**, 741, 1941.
10. Вартанян, Изв. АН СССР, 341, 1938.
11. Теренин, Acta physicochimica USSR **18**, 211, 1943
12. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Ленинград, 1937.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. П. Шорыгин.

Большинство физико-химических методов исследования строения молекул позволяет определять лишь свойства молекулы, как целого, и не дает сведений об особенностях строения отдельных ее элементов — радикалов и состояния химических связей. Так, дипольный момент характеризует молекулу (или даже целые агрегаты молекул); поляризуемость является таким же суммарным свойством; лишь пользуясь очень большим опытным материалом, мы в благоприятных случаях получаем возможность составить суждение о деталях. Наблюдая аномалии в таких свойствах, мы не можем решить, в какой степени они обусловлены местными изменениями и в какой степени эти изменения в разных частях молекулы взаимно компенсируются.

Колебательные спектры позволяют подойти к выяснению деталей строения молекул; набор частот нормальных колебаний атомов позволяет в более простых случаях получить сведения о механических свойствах отдельных химических связей. В сложных многоатомных молекулах, однако, этих параметров (частот) недостаточно для получения точных решений, и здесь снова приходится обращаться к помощи интуиции. В тех наиболее интересных случаях, когда имеет место сильное взаимодействие между связями, недоступность решений проявляется гораздо раньше.

Колебательные частоты не дают сведений об оптических свойствах молекулы, которые менее доступны для изучения, чем механические свойства; однако распределение энергии в спектрах рассеяния может послужить здесь источником новых и ценных сведений.

1. Полуклассическая трактовка проблемы интенсивности *

Крамерс и Гейзенберг получили для тензора рассеяния света следующее принципиально важное соотношение:

$$(c_{\rho\sigma})_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_\sigma)_{kr} (M_\rho)_{rn}}{\nu_{rk} - \nu} + \frac{(M_\rho)_{kr} (M_\sigma)_{rn}}{\nu_{rn} + \nu} \right). \qquad (1)$$

$(c)_{kn}$ определяет соотношение между комплексными амплитудами падающей волны и индуцированного момента, отвечающее переходу с k-го на n-й колебательный уровень (индексами ρ и σ обозначены декартовы компоненты x, y, z); $(M)_{kr}$ и $(M)_{rn}$ — соответствующие амплитуды перехода; суммирование производится по всем уровням возбуждения r.

При сравнении этого выражения с подобным выражением для $(c)_{kk}$, определяющим поляризуемость молекулы, мы должны отметить, что оба выражения имеют одинаковые знаменатели и одинаковые множители в числителях $(M)_{kr}$. Общностью этих параметров определяется часто наблюдаемая на опыте симбатность между поляризуемостью и интенсивностью раман-линий, которая отнюдь не должна, однако, быть общим

* Материал этого параграфа был доложен автором на научной конференции Физико-химического института им. Карпова в 1945 году.

правилом, так как на второй множитель здесь не накладывается никаких ограничений и он может сильно отличаться. Но рассматривая эту симбатность в некотором ряду соединений как эмпирически установленную связь, все же в некоторых случаях мы можем воспользоваться ею для качественных суждений, подобно тому, как используются найденные на опыте аномалии в рефракции, с той разницей, что в последнем случае мы не в состоянии судить об определенных элементах сложной молекулы.

Формула Крамерса — Гейзенберга указывает на тесную связь между электронными спектрами поглощения и интенсивностью раман-линий. Очевидно, что из многочисленных уровней возбуждения здесь следует рассматривать те, которые относятся к валентным электронам. Эти полосы лежат в области более длинных волн и сравнительно легко доступны для опыта. В известных пределах мы можем сказать, что чем ближе и интенсивнее полосы поглощения у данного вещества, тем бо́льшие интенсивности могут быть у раман-линий. Но ясно, что в одной и той же молекуле относительное значение полос поглощения для разных форм колебания может быть совершенно различным. Ближние полосы поглощения должны иметь, вообще говоря, большее значение, но это не значит, что именно самые близкие полосы играют главную роль — они могут и не играть никакой роли. Поэтому сравнительные расчеты интенсивностей раман-линий Кольрауша и других авторов (основанные на смещении полос поглощения), в которых не было сделано анализа самого ультрафиолетового спектра, не имеют смысла. Салант, так же как и Кольрауш, кроме того, совершенно упускали из вида различие в интенсивностях полос поглощения у сравниваемых соединений, нисколько не менее важное, чем различие в положении полос.

Вычисление всех параметров, входящих в формулу (1), практически невозможно, и здесь следует начинать с простейших случаев, когда можно ограничиться рассмотрением одного- двух важнейших электронных уровней. Какие же уровни здесь должны иметь наибольшее значение? Воспользуемся для решения такой задачи упрощением, состоящим в классической трактовке колебания ядер при квантовой трактовке поведения электронной оболочки. Тогда интенсивность линии комбинационного рассеяния можно выразить через производную поляризуемости $(c)_{kk}$ по нормальной координате, которая будет определяться: производными числителей (амплитуды перехода) и знаменателей (расстояния между основным и возбужденным электронными уровнями, ν_e) и теми же параметрами, которые определяют самую поляризуемость («резонансный знаменатель» и $(M)_{kr}$).

Для близких уровней в двучленах ф-лы (1) можно ограничиться первыми членами, обозначив числители их через A_r получим в выражении для производной поляризуемости по координате Q_m слагаемые

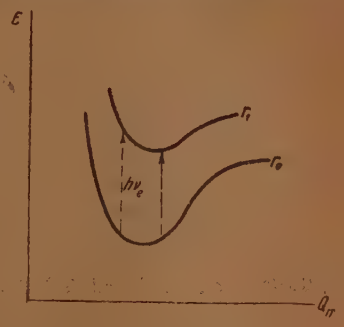
$$\frac{1}{\nu_{kr}-\nu}\cdot\frac{\partial A_r}{\partial Q_m}-\frac{A_r}{(\nu_{kr}-\nu)^2}\frac{\partial \nu_{kr}}{\partial Q_m}.$$

На рисунке представлена схематически картина изменения ν_e при колебании ядер (координата Q_m). Кривая r_0 потенциальной энергии E относится к основному состоянию, верхняя кривая r_1 — к возбужденному электронному уровню.

Изменения ν_e при колебании ядер будут зависеть от того, насколько изменяется равновесное расстояние при электронном возбуждении (и, кроме того, от формы кривой). Актуальность данного электронного уровня r_n для раман-линии с соответствующей частотой ν_m будет зависеть, следовательно, от энергии уровня, вероятности электронного перехода $r_0 \to r_n$ и от величины производной $\frac{\partial \nu_e}{\partial Q_m}$, т. е. главным образом от соответствующей разности равновесных расстояний ядер (в многоатом-

ной молекуле — от изменения данной нормальной координаты). Если эта разность очень мала, то данный уровень будет «неактивен» для раман-линии.

Роль изменения вероятностей переходов при колебаниях ядер может быть определена для конкретных случаев лишь специальным исследованием. Ориентировочная оценка для рассмотренных ниже случаев сопряжения кратных связей позволяет здесь считать этот фактор второстепенным; для некоторых деформационных колебаний он может, однако, здесь играть относительно большую роль. В связи с этим становится понятным, что степень деполяризации даже для «чисто деформационного» колебания может быть меньше чем $^6/_7$.



Приведенная схема позволяет полагать, что актуальность полосы поглощения для данной раман-линии тесно связана с интенсивностью компонент колебательной структуры этой полосы (с этой же колебательной частотой).

2. Границы применения аддитивной схемы

В тех случаях, когда речь идет о насыщенных молекулах или о таких молекулах, в которых отсутствует значительное взаимодействие отдельных связей, вполне допустимо рассматривать способность к возбуждению электронных уровней для каждой связи отдельно и считать производные поляризуемости связи по ее длине константами, характеризующими данную химическую связь (М. Волькенштейн).

В большинстве случаев эти константы велики для связей с малой жесткостью и малы для химических связей с большой жесткостью. Но в то же время они значительно больше у двойных связей, чем у ординарных и еще больше у тройных.

Постоянство свойств поляризуемости определенных связей во многих химических соединениях позволяет утверждать, что интенсивность соответствующих раман-линий, отвечающих характеристическим колебаниям, является характерной величиной.

В сложных органических молекулах, содержащих несколько функциональных групп, почти всегда имеет место значительное взаимное влияние этих групп, если только они не разделены насыщенными углеродными атомами.

Тогда упомянутые константы сильно изменяются, и мы уже не можем считать, что поляризуемость связи зависит от удлинения только одной этой связи. Самое понятие «поляризуемость связи» становится в этом случае чисто условным, так как уровни возбуждения, затрагивающие несколько связей, могут играть главную роль.

3. Экспериментальные исследования

Мы предприняли систематическое изучение интенсивности линий комбинационного рассеяния света, относящихся к характеристическим колебаниям, в различных классах органических соединений. Были измерены интенсивности характерных линий в нитросоединениях, цианидах, производных этилена и др. Для измерения интенсивности была применена методика, основанная на подборе концентраций вещества в растворе, при которой измеряемая линия вещества становится равной по интенсивности эталонной линии растворителя, лежащей вблизи измеряемой линии. Так, для измерений линий нитросоединений такой эталонной линией

служила бензольная 1176 см$^{-1}$. За единицу относительной интенсивности была принята одна сотая полной (интегральной) интенсивности линии 313 см$^{-1}$ четыреххлористого углерода. Интенсивности пересчитывались на одинаковые молярные концентрации в единице объема. В этой шкале интенсивность бензольной линии 1176 составляет 25 единиц.

Для получения спектров применялся трехпризменный спектрограф с линейной дисперсией 9 Å/мм в области 4400 Å. Ширина щели соответствовала 20 см$^{-1}$. Точность измерения колебалась от ± 15 до $\pm 30\%$ в неблагоприятных случаях.

Измерение интенсивности полосы групп CN, лежащей в области 2250 см$^{-1}$, в гомологическом ряду цианидов показало, что она приблизительно постоянна (табл. 1). При наличии нескольких групп CN интенсивность соответствующей полосы возрастает. Сходная картина наблюдается в гомологических рядах других классов органических соединений.*

У молекул, содержащих несколько различных функциональных групп, в большинстве случаев также наблюдается приблизительное постоянство интенсивности характерных полос этих групп (табл. 2). Однако

Таблица 1

Соединение	Интенсивность
Метилцианид	20
Этилцианид	25
Бутилцианид	25
Динитрил адипиновой кислоты	~ 55

при расположении заместителей рядом можно было ожидать бо́льших отклонений от постоянства; действительно, это наблюдалось у ряда таких соединений, проявлявших аномалии и в других физических свойствах и у которых можно было предполагать сильное взаимодействие между замещающими группами.

Таблица 2

Соединение	Частота	Интенсивность
Пентен-1	1660	40
Бромистый аллил	1637	40
Винилацетат	1648	45
Винилцианид	1610	40
Винил-фениловый эфир	1642	55
Акриловая кислота	1637	30
Хлористый винил	1607	25
1,1-дихлорэтилен	1612	20
1,2-дихлорэтилен (транс)	1576	25
Изобутилен	1630	30
Циклогексан	1650	30

Резкое увеличение интенсивности раман-линий имеет место при наличии сопряжения кратных связей, особенно у электроотрицательных групп, соединенных с менее электроотрицательным ненасыщенным радикалом, например с бензольным кольцом. В этих случаях интенсивность

* В ряду галоидных алкилов см.[2], а также [3].

возрастает в десятки раз и всегда сопровождается небольшим снижением частот, которое вызвано главным образом снижением жесткости связи.

В табл. 3 приведены изменения частот валентных колебаний ($\Delta\nu$), изменения дипольных моментов ($\Delta\mu$) и рост интенсивности (цифры показывают, во сколько раз возросла интенсивность) у ароматических соединений (Ar — X) по сравнению с алифатическими (Me — X).

Таблица 3

Схематическая формула	Частота ν	$\Delta\nu$	$\Delta\mu$	Интенсивность
Ar—C — Cl	673	+20	0	1
Ar—C — C	1631	—10	0	5
Ar—C ≡ N	2229	—23	0,5	10
Ar—C(C)=O	1683	—27	0,4	15*
Ar—N(O)=O	1346	—40	0,7	25

Данные таблицы показывают, что увеличение полярности связи может сопровождаться ростом интенсивности. Однако объяснение увеличения интенсивности ростом веса ионных резонансных структур, например, в ацетофеноне, не обосновано; появление новых, достаточно «эффективных» уровней при сопряжении кратных связей здесь значительно превосходит влияние других факторов. Действительно, в ацетамиде состояние связи C =O изменено еще сильнее, чем в ацетофеноне, однако, интенсивность полосы C = O очень мала.

При возбуждении молекулы, содержащей сопряженные кратные связи менее электроотрицательной группы A и более электроотрицательной группы B, при котором происходит переход электрона от A к B, равновесное расстояние между атомами в B может значительно увеличиться, а в A — мало измениться. Возможность такого возбуждения проявится в повышении интенсивности полосы валентного колебания группы B и мало отразится на группе A (пример — винилцианид).

Увеличение поляризуемости при наличии сопряжения кратных связей и увеличение ее первой производной по координате $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$, связанное с появлением новых уровней возбуждения валентных электронов, естественно, должно иметь наибольшее значение вдоль направления системы связей. Поэтому здесь у ряда ароматических соединений можно было бы ожидать большей анизотропии тензора $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ и большей деполяризации линии валентного колебания. Подходящим объектом для экспериментальной проверки этого могут служить нитрилы, так как группа CN линейна и в производных бензола лежит на одной из осей симметрии кольца, а величина степени деполяризации ρ полосы C≡N лежит в той области, где изменения отношения производных поляризуемости по координате

* Аналогичные измерения для ацетофенона были сделаны М. Волькенштейном, который пользовался другими методическими приемами и аппаратурой [1] и получил близкую величину [2].

вдоль и перпендикулярно направлению связи должны заметно сказываться на величине ρ.

Для относительных измерений ρ мы взяли смесь ацетонитрила и бензонитрила 1 : 4; равные по интенсивности полосы группы CN лежат рядом и весьма удобны для установления факта существенно большей деполяризации полосы бензонитрила.

Совсем иные соотношения наблюдаются у нитросоединений. Эти соединения особенно интересны тем, что у них можно наблюдать в спектрах две полосы валентных колебаний интересующей нас группы NO_2 — симметричного (s) и антисимметричного (as) колебаний. При переходе от нитрометана к нитробензолу интенсивность s-полосы возрастает от 40 до 800 единиц, а интенсивность as-полосы от 4 до $\sim$20 единиц. Последние цифры, правда, имеют весьма приближенный характер, так как линии очень слабы и отнесение не вполне надежно, но все же можно отметить, что интенсивность as-полосы значительно возрастает, хотя и менее резко, чем s-полосы. Следовательно, анизотропия тензора $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_{as}}$ здесь увеличивается, но в меньшей степени, чем среднее значение $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_s}$. Степень деполяризации s-полосы снижается и, следовательно, анизотропия $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_s}$ тоже растет меньше, чем среднее значение. Соотношение между анизотропией обоих тензоров находится в тесной связи с направлением, в котором поляризуемость молекулы наиболее чувствительна к изменению длины связи N — O. У нитробензола оно, повидимому, не совпадает с направлением связи N — O. Заметим еще, что у рассматриваемых ароматических соединений тензор $\frac{\partial\alpha}{\partial Q_s}$ уже не должен иметь аксиальной симметрии.

4. Пара-производные нитробензола и производные нафталина

Еще большее усиление раман-линии, чем описанное выше, мы наблюдаем при введении в перечисленные ароматические соединения электроположительных групп в пара-положение.

Введение метильной группы приводит к увеличению интенсивности полосы симметричного колебания нитрогруппы на 40%. Частота при этом изменяется всего на 2 см$^{-1}$, т. е. настолько мало, что едва ли это может быть интерпретировано какими-либо расчетами, а при обычной в практике раман-спектроскопии точность измерения частот даже не поддается наблюдению. Дипольные моменты, однако, указывают на аномалии по сравнению с простой аддитивной схемой. Гораздо бо́льший эффект наблюдается при введении гидроксильной группы и аминогруппы.

Таблица 4

Соединение	ν_s		ν_{as}		Прирост μ
	снижение частоты	интенсивность	снижение частоты	интенсивность	
Нитрометан	0	40	0	$\sim$4	0
m-Нитрофенол	39	800	—	—	0,4
Нитробензол	40	800	35	$\sim$20	0,7
p-Нитротолуол	42	1300	—	$\sim$20	0,8
p-Нитроанизол	44	4000		$\sim$40	—
p-Нитрофенол в бензольном растворе	45	4000	—	—	1,4
p-Нитрофенол в ацетоновом растворе	52	5000	45	$\sim$40	>1,4
p-Нитроанилин	60	20000	50	—	1,7

В табл. 4 сопоставлены результаты измерений интенсивности полос симметричного (ν_s) и антисимметричного (ν_{as}) валентных колебаний нитрогрупп (в обычных единицах); при этом для сравнения указано также снижение соответствующих частот по сравнению с нитрометаном и прирост дипольных моментов по сравнению с данными расчетов по аддитивной схеме. Из данных таблицы ясно видно, что между усилением электроположительности заместителя, снижением частоты и аномалиями в дипольных моментах имеется параллелизм. Однако в то время как частота и дипольные моменты изменяются максимум на несколько процентов, интенсивность возрастает в десятки и сотни раз.

Рассмотрим теперь влияние на интенсивность характера ненасыщенных радикалов, связанных с данной группой.

При сравнении метилцианида с винилцианидом мы наблюдаем увеличение интенсивности полосы C=N в 3 раза. У фенилцианида интенсивность достигает 10-кратной величины, а у производных нафталина она еще выше. Высокая интенсивность у дериватов нафталина указывает на более сильное взаимодействие с нафталиновым кольцом (большая вероятность перехода на группу «эффективных» уровней). В то же время разница в частотах по сравнению с аналогичными производными бензола здесь очень мала. Между α- и β-производными ни в частотах, ни в интенсивности нет почти никакой разницы.

Результаты измерений интенсивности полос валентных колебаний групп CN, CO и NO_2 сопоставлены в табл. 5. Цифры в столбцах с надписью «инт» показывают, во сколько раз возросла интенсивность по сравнению с аналогичными производными метана в соединениях типа R—X; в последнем столбце дан прирост дипольного момента. К сожалению, эту таблицу нельзя пополнить данными для производных полиенов, но можно полагать, что с ростом длины цепи, если только она не сильно изогнута, интенсивность будет возрастать.

Таблица 5

X / R	CN		$COCH_3$		NO_2		
	Δν	инт	Δν	инт	Δν	инт	Δμ
$CH_3\cdot$	0	1	0	1	0	1	0
$CH_2=CH\cdot$	22	2,5	—	—	—	—	—
$C_6H_5\cdot$	23	10	31	15	40	20	0,7
α-$C_{10}H_7\cdot$	28	—	34	30	47	40	0,7
β-$C_{10}H_7\cdot$	25	—	34	30	45	45	1,1

5. Интенсивность линий при нарушениях нормального пространственного расположения

Значительный интерес представляет проблема интенсивности характерных раман-линий при нарушениях условий резонансного взаимодействия π-электронов замещающей группы и бензольного кольца, обусловленных стерическими препятствиями.

Отталкивание атомов кислорода двух соседних нитрогрупп в *o*-динитробензоле должно привести к сильному искажению пространственного расположения нитрогрупп, так как при обычных углах между связями эти атомы должны были бы находиться на расстоянии менее 2 Å. Повидимому, плоскости нитрогрупп не совпадают с плоскостью бензольного кольца, в результате чего условия для резонанса становятся менее благоприятными,

полярность нитрогруппы уменьшается и по своему состоянию она занимает здесь промежуточное положение между нитрогруппами нитрометана и нитробензола.

Изменения пространственного расположения должны иметь место и в нитромезитилене, где обычное расположение нитрогруппы в плоскости бензольного кольца становится невыгодным в энергетическом отношении, благодаря близкому соседству двух метильных групп.

Частоты нитрогрупп у обоих соединений имеют промежуточное значение между частотами алифатических нитросоединений и нитробензола. Однако они, конечно, не могут служить надежным основанием для каких-либо выводов о состоянии химической связи, так как их изменения все же очень малы, и трудно сказать, в какой степени здесь в действительности изменяется силовая постоянная связей N — O.

В значениях интенсивности наблюдаются гораздо более резкие различия, происхождение которых не вызывает сомнений; они не могут быть связаны с изменением механической картины колебания, которое, судя по незначительному смещению частоты, должно быть весьма мало.

В табл. 6 приведены частоты симметричного валентного колебания нитрогруппы ν_s, интенсивность I и прирост дипольного момента $\Delta\mu$ (последние две величины для динитробензола пересчитаны условно на одну нитрогруппу).

Таблица 6

Соединение	ν_s	I	$\Delta\mu$
Нитрометан	1388	40	0
Нитромезитилен	1365	250	0,4
o-Динитробензол	1361	250	0,3
Нитробензол	1348	800	0,7

6. Проблема связи со спектрами поглощения

В ряду соединений, перечисленных в табл. 1—6, можно было бы попытаться найти соответствие между ростом интенсивности раман-линий и приближением полос поглощения в ультрафиолете или их усилением. К сожалению, сколько-нибудь полная интерпретация спектров поглощения пока невозможна, а без нее такие сопоставления не имеют смысла. Быть может, наоборот, по данным измерения интенсивности раман-линий в некоторых случаях будет облегчена такая интерпретация.

Если бы в алифатических и ароматических соединениях положение полос, актуальных для интенсивности раман-линий, сильно различалось, это можно было бы обнаружить по различному влиянию изменения частоты возбуждающего света. Для того, чтобы выяснить это обстоятельство, были получены раман-спектры смеси алифатического и ароматического соединений — ацетонитрила и бензонитрила от возбуждающих ртутных линий 5461, 4358 и 3650 Å.

В смеси было взято такое соотношение компонент, при котором обе линии C=N, лежащие очень близко друг от друга, имели одинаковую интенсивность; отклонения от равенства можно было бы здесь легко обнаружить. Однако таких отклонений при изменении частоты возбуждающего света обнаружить не удалось; следовательно, изменение частоты влияло на обе линии одинаково. Этот результат показывает, что положение важнейших для раман-линий CN полос поглощения у ароматического и алифатического соединений не различается намного и большая разница в интенсивности раман-линий не обусловлена этим различием.

7. Интенсивность линий и междумолекулярное взаимодействие

До сих пор мы пользовались данными измерений интенсивности раман-линий растворов, не касаясь вопроса о возможности искажения спектра междумолекулярными силами. Пренебрежение этим искажением было основано на результатах исследования влияния междумолекулярного взаимодействия на интенсивность.

Объектами исследования были выбраны ацетофенон и нитробензол. Раствор ацетофенона в циклогексане, имевший приблизительно одинаковую интенсивность линий 1690 $см^{-1}$ ацетофенона и 1450 $см^{-1}$ циклогексана, разбавлялся в несколько раз различными полярными и неполярными растворителями. Сравнение обеих линий показало неизменность соотношения их интенсивностей. Кроме того, сравнивались по интенсивности две близко расположенные линии ацетофенона $\sim$1690 и $\sim$1600 $см^{-1}$ (последняя относится к бензольному кольцу и положение ее очень мало подвержено влиянию растворителей, в то время как первая, относящаяся к связи C=O, весьма чувствительна к такому влиянию). В разных растворителях и при различных концентрациях соотношение интенсивности заметно не изменялось. Сходные результаты были получены в отдельных опытах с нитробензолом.

Опыты показали допустимость сравнения интенсивности линий подобных полярных соединений при использовании разных растворителей и различных концентраций. Однако это не означает, что искажением спектра можно пренебрегать у всех органических соединений. Приведем пример более сильного междумолекулярного взаимодействия, где были найдены существенные различия интенсивности одной и той же линии в разных растворителях, которые представляют более общий интерес. Такие различия наблюдались у полосы нитро-группы р-нитрофенола, причем подобно всем другим случаям, описанным в этой работе, увеличение интенсивности происходило вместе с уменьшением частоты.

8. Инфракрасные спектры

Можно было ожидать, что полосы поглощения в инфракрасных спектрах у соединений с сопряженными кратными связями и без такого сопряжения должны мало отличаться по интенсивности, в соответствии с небольшими различиями в полярности.

Для опытного исследования этих соотношений были выбраны полосы C=O ацетона и ацетофенона. Измерения с чистыми жидкостями и разбавленными растворами показали, что действительно больших различий в интенсивности не наблюдается и резкое изменение интенсивности полос при конъюгации связей является специфическим для раман-эффекта. Однако различие было все-таки несколько больше ожидаемого; полоса ацетофенона оказалась вдвое сильнее полосы ацетона. Сходные соотношения имеют место и у нитрилов. Таким образом, дипольный момент подобных ароматических соединений оказывается более чувствительным к изменению длины полярной связи, хотя различия здесь значительно меньше, чем в свойствах поляризуемости. Увеличение интенсивности полосы поглощения тесно связано с изменением состояния связи при колебании.

В заключение автор приносит глубокую благодарность Я. К. Сыркину за ценные советы и помощь в работе, а также М. В. Волькенштейну за ценное обсуждение ряда вопросов.

Выводы

Изложенный в этой работе материал показывает, что интенсивность раман-линий очень чувствительна к структурным особенностям молекулы

и отражает взаимодействие различных функциональных групп в органических соединениях.

Частоты характеристических колебаний определяются не только жесткостью междуатомной связи, но и массой колеблющихся частиц, а также рядом других факторов. Поэтому различие однотипных частот у сравниваемых соединений еще ничего не говорит о различиях в характере связи. Интенсивность раман-линий в такой же степени зависит от механических свойств связи, однако влияние взаимодействия нескольких функциональных групп часто бывает настолько велико, что можно пренебречь всеми другими факторами и использовать интенсивность непосредственно, как критерий для суждения о структурных особенностях молекулы. Если частоты могут дать сведения о механических свойствах молекулы, то интенсивность позволяет изучать оптические свойства, но, в отличие от рефракции, которая является некоторым суммарным параметром молекулы, она дает возможность судить об ее деталях. Природа аномалий в интенсивности раман-линии при сопряжении кратных связей в органических соединениях вскрыта в этой работе с помощью полуклассической трактовки раман-эффекта, показавшей роль уровней электронного возбуждения с измененными равновесными расстояниями между атомами и с большими вероятностями переходов.

Физико-химический институт им. Карпова
Москва

Поступила 27.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Шорыгин, Журн. физич. химии, 16, 1072, 1941.
2. Волькенштейн, Журн. физич. химии, 17, 62, 1943.
3. Татевский, Журн. физич. химии, 20, 129, 1946.

РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛА С ДРУГИМИ МОЛЕКУЛАМИ

I. РЕАКЦИЯ ГИДРОКСИЛА С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Л. И. Авраменко

1. Цель исследования

Работами автора [1, 2] по изучению роли гидроксила в пламенах водорода и ацетилена было показано не только наличие больших (в 10^4 раз превышающих равновесные) концентраций гидроксила, но и установлены закономерные связи между этими концентрациями и скоростью реакции, а также составом горючей смеси.

Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев [3, 4] обнаружили в пламени влажной окиси углерода также большие (в 100 раз превышающие равновесные) концентрации гидроксила и нашли, что скорость образования CO_2 в разреженном пламени окиси углерода имеет, приближенно, тот же порядок величины, что и скорость исчезновения гидроксила. В. Н. Кондратьев [5] теоретически обобщил эти результаты и на примерах горения водорода, ацетилена и окиси углерода показал, что элементарные реакции гидроксила с молекулой горючего должны являться ведущими реакциями, определяющими скорость всего сложного процесса горения. Выдвинутое Кондратьевым положение требует, однако, дальнейшего экспериментального обоснования и, в частности, знания абсолютных значений величин констант скоростей реакций $OH + M = MO + H$, где M — молекула горючего.

Наличие элементарной реакции

$$OH + CO = CO_2 + H \qquad (1)$$

и ее ведущая роль в механизме горения окиси углерода подтверждается рядом исследований и в настоящее время не вызывает сомнений. К исследованиям этого рода, кроме уже указанных выше работ (Кондратьевых), относятся следующие работы:

Вестон [6], изучая спектры пламени влажной окиси углерода, обнаружил спектр излучения гидроксила (полосу с кантом y·3064 Å), яркость которого была тем больше, чем больше было содержание влаги в горючей смеси.

Бонгоффер и Габер [7] из факта отсутствия горения тщательно высушенной смеси окиси углерода с кислородом делают заключение о наличии в пламени процесса (1).

Левин и Джаксон [8], пропуская смесь паров воды и окиси углерода через разрядную трубку, обнаружили до 30% конверсии CO в CO_2. Авторы объясняют эту конверсию реакцией (1).

Эльбе [9], освещая смесь перекиси водорода и окиси углерода цинковой искрой, нашел, что за секунду в 1 см³ окисляется около $5 \cdot 10^{13}$ молекул окиси углерода. Освещение той же искрой и при тех же условиях температуры и давления смеси перекиси водорода и водорода приводит к исчезновению водорода, приблизительно с той же скоростью, что и окиси углерода.

Эльбе объясняет исчезновение водорода реакцией

$$OH + H_2 = H_2O + H. \qquad (2)$$

На основе этих измерений Кондратьев [5] приходит к выводу, что константы скоростей элементарных реакций (1) и (2) должны быть приблизительно одинаковы и в результате расчетов дает значение

$$K = 2{,}5 \cdot 10^{-13} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{8000}{RT}} \text{ сек}^{-1}.$$

В литературе известны два теоретических механизма горения окиси углерода. Один из них принадлежит Льюису и Эльбе [10] и другой — В. Н. Кондратьеву [5]. Однако оба эти механизма не могут претендовать на полноту и достоверность, поскольку сведения о кинетике элементарных процессов этой сложной реакции чрезвычайно скудны. Настоящее исследование не имело целью построение нового механизма реакции или критику старых; оно направлено лишь к пополнению имеющихся сведений о кинетике элементарных процессов, на основе которых и возможно построение достоверного, математически и химически обоснованного механизма реакции.

2. Метод и аппаратура

Определение абсолютного значения константы скорости реакции возможно, если известны абсолютные значения величин, входящих в кинетическое уравнение рассматриваемой реакции. Предполагая, что реакция гидроксила с окисью углерода бимолекулярная, мы можем написать кинетическое уравнение в виде:

$$w = k\,(OH)\,(CO), \tag{3}$$

где w — скорость реакции, k — константа скорости, (OH) — концентрация гидроксила, (CO) — концентрация окиси углерода. Ввиду того, что один из реагентов (гидроксил) является радикалом, живущим малое время, исследование кинетики этой реакции возможно только в условиях струи.

Общая схема установки, с помощью которой были проведены все измерения величин, входящих в уравнение (3), показаны на рис. 1.

В разрядной трубке A, через которую из колбы B пропускались пары воды, получался гидроксил. Вместе с другими продуктами диссоциации и водой гидроксил вытягивался струей через сопло C в реакционный сосуд D. Диаметр сопла был 5 мм, длина 40 мм. Рядом с соплом C расположен капилляр F, через который поступает окись углерода. Диффузия CO в разрядную трубку исключалась благодаря большим скоростям струи и малым концентрациям окиси углерода. Последняя добывалась действием концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту и хранилась в газометре. Разрядная трубка и реакционный сосуд изготовлялись из молибденового стекла. Диаметр реакционного сосуда 1,5 см, длина 50 см. На концах реакционного сосуда имелись кварцевые окошки, закрепленные пицеином. Сосуд обогревался электропечью E. Температура измерялась тонкой медь-константановой термопарой G. Охлаждаемая жидким воздухом ловушка L служила для улавливания воды и продуктов реакции. Манометром M можно было измерять давление как в реакционном сосуде, так и в ловушке L. Шлифы N позволяли ловушку снимать по мере надобности. Концентрация окиси углерода (CO) определялась по расходу газа и скорости струи согласно формуле

$$(CO) = \frac{N}{v \pi r^2}, \tag{4}$$

где N — число молекул CO, прошедших через сосуд за 1 сек; v — линейная скорость газа; πr^2 — площадь поперечного сечения. Линейная ско-

рость струи v определялась на основе измеряемого давления струи и количества воды, вымораживаемой в ловушке L, по формуле:

$$v = \frac{n'_{H_2O}}{n_{H_2O}}, \tag{5}$$

где n'_{H_2O} — число молекул воды, прошедших через 1 см² трубки за 1 сек., n_{H_2O} — число молекул воды в 1 см³ во время истечения струи.

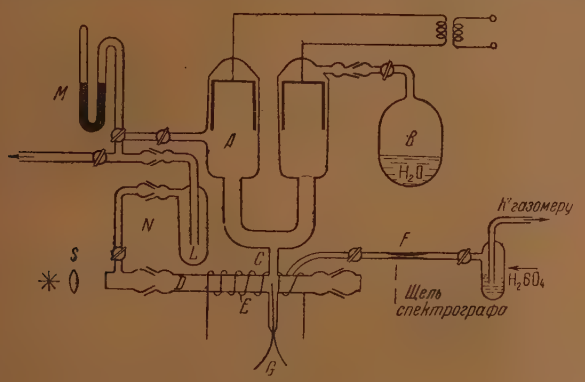


Рис. 1

Концентрация гидроксила определялась с помощью метода линейчатого поглощения света [11], неоднократно с успехом применявшегося в работах автора [1, 2]. Источником света здесь также служила разрядная трубка в парах воды. Спектры фотографировались с помощью кварцевого спектрографа Hilger (средняя модель). Для фотографирования спектров применялись мелкозернистые репродукционные пластинки «НИКФИ». Поглощение гидроксила определялось из микрофотограмм, полученных с помощью микрофотометра Моля.

Скорость рассматриваемой реакции может быть измерена либо по количеству образовавшейся углекислоты, либо по количеству прореагировавшего гидроксила, что может быть записано в виде:

$$w = \frac{d(CO_2)}{dt} = -\left[\frac{d(OH)}{dt}\right]_p = K\,(OH)\,(CO), \tag{6}$$

где $-\left[\frac{d(OH)}{dt}\right]_p$ — падение концентрации гидроксила вследствие реакции.

Если бы была полная уверенность в том, что образование углекислоты в условиях опыта обусловлено только реакцией $CO + OH = CO_2 + H$, то самое простое было бы избрать мерой скорости реакции количество образовавшейся углекислоты. Однако такой уверенности не может быть, поскольку в условиях разряда возможно образование не только OH, но и молекулярного или атомного кислорода, которые также могут вступать в реакцию с окисью углерода.

Имея в виду это обстоятельство, мы измеряли как количества углекислоты, так и падение концентрации гидроксила. Падение концентрации гидроксила может происходить по двум причинам. Во-первых, в результате реакции его с молекулой CO и, во-вторых, вследствие рекомбинации.

Так как метод измерения скорости реакции по падению концентрации гидроксила в условиях струи нов, то мы остановимся подробнее на его обосновании.

В условиях стационарной струи, вытекающей из разрядной трубки, в момент, когда окись углерода еще не впущена, в реакционном сосуде B устанавливается какая-то концентрация гидроксила $(OH)'$, которая изменяется по длине сосуда. Линейчатым методом поглощения мы измеряем суммарную концентрацию по всей длине, т. е.

$$\int_0^{l'} (OH)' \, dx = (\overline{OH})' \, l', \tag{7}$$

где $(\overline{OH})'$ — среднее число молекул гидроксила в 1 см³; l' — длина поглощающего слоя.

Если в установившуюся струю примешивается окись углерода, то стационарная концентрация гидроксила в результате реакции должна уменьшиться. Уменьшение можно обнаружить по спектру поглощения. Во втором случае мы будем измерять величину

$$\int_0^{l} (OH) \, dx = (\overline{OH}) \, l, \tag{7a}$$

где $(\overline{OH})$ — среднее число молекул гидроксила в 1 см³ в присутствии CO, а l — длина поглощающего слоя.

Разность величин $\frac{(\overline{OH})' l'}{l'} - \frac{(\overline{OH}) l}{l}$ есть не что иное, как падение средней концентрации гидроксила в результате реакции с окисью углерода.

Разделив эту разность на время реакции, мы получим величину скорости реакции. Время реакции в условиях струи можно представить в виде отношения длины зоны реакции к линейной скорости струи, т. е. $t = l/v$, где v — скорость струи.

В результате, для скорости реакции получается выражение:

$$w = \left[\frac{(\overline{OH})' l'}{l'} - \frac{(\overline{OH}) l}{l} \right] \frac{v}{l} = K (\overline{OH}) (\overline{CO}). \tag{8}$$

Из равенства (8) нетрудно получить

$$K = \frac{v}{l' (\overline{CO})} \left[\frac{(\overline{OH})' l'}{(\overline{OH}) l} - \frac{l'}{l} \right]. \tag{8a}$$

Величины l' и l были специально промерены для условий опыта и оказались равными 12—13 см. Измерения производились с помощью двух термопар, одна из которых была покрыта KCl, а другая вымыта в азотной кислоте. Термопара, покрытая KCl, должна, по Тейлору и Левину [12], а также Фросту и Ольденбергу [13], показывать более высокую температуру вследствие сильной рекомбинации гидроксила. Термопары, передвигаемые вдоль реакционного сосуда B, показывали разность температур на протяжении в 12—13 см с максимумом вблизи сопла C. Добавки CO при низких температурах заметно не сказывались ни на длине зоны, ни на величине разности температур. При температурах около 500° K добавки CO понижали разность температур на 20—30% и слабо сказывались на длине зоны. Таким образом, в грубом приближении можно считать, что длина зоны l' не изменяется от присутствия CO и, следовательно, может быть приравнена l. А тогда формула (8а) примет вид

$$K = \frac{v}{l' (\overline{CO})} \left[\frac{(\overline{OH})' l'}{(\overline{OH}) l} - 1 \right]. \tag{8б}$$

Величины $(\overline{OH})'l'$ и $(OH)l$ входят в показатель степени в известном законе Ламберта — Бера

$$J = J_0 e^{-\mu n l},$$

где J — интенсивность проходящего света; J_0 — интенсивность падающего света; μ — коэффициент поглощения; n — концентрация поглощающего газа; l — длина поглощающего слоя.

Величина $-\lg \frac{J}{J_0} = 0{,}434\, \mu n l$ определяется с помощью микрофотограмм спектров поглощения гидроксила.

Если $-\lg \frac{J}{J_0}$ обозначить через $\bar{\mu}$, то выражение (8b) может быть записано в виде

$$K = \frac{v}{l'(\overline{CO})} \left[\frac{\bar{\mu}'}{\mu} - 1 \right]. \tag{8c}$$

Выражение, подобное (8b) или (8c), можно получить и другим путем. Пусть скорость струи $v = \frac{x}{dt}$. Тогда, при отсутствии реакции гидроксила с окисью углерода, исчезновение OH обусловлено рекомбинацией.

Рассмотрим случай, когда скорость рекомбинации пропорциональна концентрации $(OH)'$. Тогда

$$-\frac{d(OH)'}{dt} = f(OH)'. \tag{9}$$

Проинтегрируем обе части равенства (9).

Интеграл левой части равенства дает

$$-\int_0^{l'} \frac{d(OH)'}{dt}\, dx = -v' \int_0^{l'} d(OH)' = v'(OH)'_0,$$

где $(OH)'_0$ — начальная концентрация гидроксила.

Интеграл правой части равенства дает

$$\int_0^{l} f(OH)'\, dx = f(\overline{OH})'\, l'.$$

Следовательно,

$$v'(OH)'_0 = f(\overline{OH})'\, l'. \tag{10}$$

Если имеет место реакция гидроксила с CO, то скорость исчезновения его будет зависеть также и от скорости реакции. В этом случае выражение для скорости исчезновения гидроксила примет другой вид, а именно:

$$-\frac{d(OH)}{dt} = f(OH) + K(OH)(CO).$$

После интегрирования обеих частей равенства получим

$$v(OH)_0 = f(\overline{OH})\, l + K(\overline{CO})(\overline{OH})\, l. \tag{11}$$

Опыт ведется в условиях $v'(OH)'_0 = v(OH)_0$. Следовательно, из (10) и (11) получим

$$f(\overline{OH})'\, l' = f(\overline{OH})\, l + K(\overline{CO})(\overline{OH})\, l$$

или

$$K=\frac{v\,(OH)'_0}{(\overline{CO})\,(\overline{OH})'\,l'}\left[\frac{(OH)'\,l'}{(\overline{OH})\,l}-1\right].$$

Начальную концентрацию $(OH)'_0$ в первом приближении можно представить как удвоенную среднюю, т. е. $(OH)'_0=2\,(\overline{OH})'$, а тогда

$$K=\frac{2v}{(\overline{CO})\,l'}\left[\frac{(\overline{OH})'\,l'}{(\overline{OH})\,l}-1\right]. \qquad (12)$$

С помощью таких же рассуждений и математических операций нетрудно показать, что выражение, подобное (12), может быть получено не только для случая простой пропорциональной связи между скоростью рекомбинации и концентрацией, но и для случая, когда скорость рекомбинации пропорциональна квадрату концентрации гидроксила. В этом втором случае получается:

$$K=\frac{2v}{(\overline{CO})\,l'}\left[\frac{(\overline{OH})'\,l'}{(\overline{OH})\,l}-\frac{(\overline{OH})}{(\overline{OH})'}\right],$$

но так как $l'=l$, то

$$K=\frac{2v}{(\overline{CO})\,l'}\left[\frac{(\overline{OH})'\,l'}{(\overline{OH})\,l}-\frac{(\overline{OH})\,l}{(\overline{OH})'\,l'}\right],$$

или

$$K=\frac{2v}{(\overline{CO})\,l'}\left[\frac{(OH)'\,l'}{(\overline{OH})\,l}-1\right]\left[1+\frac{(\overline{OH})\,l}{(\overline{OH})'\,l'}\right]. \qquad (13)$$

Уравнение (13) отличается от (12) только множителем $\left[\frac{(\overline{OH})\,l}{(\overline{OH})'l'}+1\right]$, который изменяется от 2 до 1,5 в интервале температур от 350 до 520° К.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Основные результаты измерений приведены в таблице.

Таблица

T, °К	p, мм	v, см/сек	$n_{CO}\cdot 10^{-16}$	$\frac{d(CO_2)}{dt}\cdot 10^{-16}$	$\overline{\mu}'$	$\overline{\mu}$	$K\cdot 10^{16}$
348	2	234	2,23	3,9	0,095	0,080	1,6
360	1,8	340	2,14	3,54	0,080	0,070	1,85
383	2,4	465	1,23	3,78	0,105	0,095	3,2
396	2,6	390	1,72	3,33	0,130	0,105	4,35
403	2,8	490	1,07	3,3	0,215	0,190	4,75
408	2,6	400	1,67	3,33	0,140	0,112	4,8
410	2,8	500	1,06	3,33	0,130	0,115	4,9
413	2,8	543	1,37	3,15	0,105	0,090	5,20
420	2,8	553	1,35	3,15	0,105	0,090	5,4
420	3,2	585	1,18	3,15	0,145	0,125	6,35
438	3	513	1,17	2,54	0,115	0,095	7,35
438	3,6	542	1,27	3,15	0,130	0,105	8,2
450	3	527	1,14	2,54	0,110	0,090	8,3
455	1,9	360	2,05	1,9	0,050	0,030	9,6
455	2,4	427	1,52	2,38	0,080	0,055	10,2
455	3,5	437	1,47	2,9	0,080	0,0[illegible]0	8,00
463	1,8	387	1,9	1,9	0,050	0,030	10,9
492	3,4	590	1,25	1,94	0,110	0,080	14,2
520	3,7	575	1,3	1,94	0,140	0,090	19,6

Все измерения величин $\bar{\mu}'$ и $\bar{\mu}$ проведены по спектру поглощения вращательной линии $Q_1(9/2)$ полосы гидроксила с кантом y 3064 Å. Константа скорости реакции K, стоящая в столбце 8 таблицы, рассчитывалась по формуле (8c).

На рис. 2, где по оси абсцисс отложены величины $\frac{10^3}{T}$, а по оси ординат величины $\lg\frac{K}{\sqrt{T}}$, изображена температурная зависимость константы. Как видно из чертежа, все точки удовлетворительно укладываются на прямой. Из наклона прямой получается энергия активации E, равная 5000 кал/моль, с точностью до $\pm 0{,}5$ тысяч калорий.

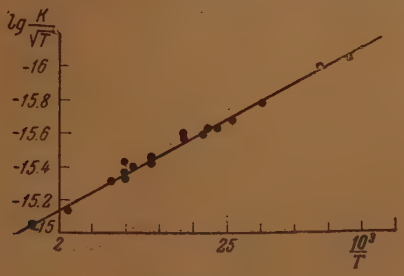


Рис. 2

Таким образом, константу скорости реакции элементарного процесса (1) можно представить в общем виде так:

$$K = 1{,}1 \cdot 10^{-13} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{5000}{RT}} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^3. \tag{14}$$

Эта же константа, рассчитанная из числа двойных столкновений, имеет такой вид:

$$K_b = \varepsilon \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-11} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

По Кондратьеву [5] величина стерического множителя ε приближенно равна 0,02. Тогда

$$K_b = 2{,}8 \cdot 10^{-13} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{15}$$

Из сравнения (14) и (15) видно, что предэкспоненциальные множители близки друг к другу.

По измерениям Кондратьевых [4], скорость реакции горения стехиометрической смеси CO и O_2 при $T = 1080°K$ и $p = 31{,}5$ мм Hg равна 65 мм/сек. Выражая указанную скорость реакции числом молекул в 1 см³ за 1 сек., получим

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = 6{,}4 \cdot 10^{17} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}.$$

Воспользовавшись значением константы из формулы (14) и данными Кондратьевых о концентрациях CO и OH, можно рассчитать скорость реакции горения CO в условиях опытов Кондратьевых:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = K(CO)(OH) = 1{,}1 \cdot 10^{-13} \sqrt{1080} \cdot e^{-\frac{5000}{R \cdot 1080}} \cdot 10^{17} \cdot 10^{13} =$$

$$= 3{,}8 \cdot 10^{17} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}.$$

В цитированной выше работе Кондратьевых концентрация гидроксила принимается равной $4 \cdot 10^{13}$. Эта величина получена на основе неточного значения молекулярного коэффициента поглощения гидроксила. В действительности же, если учесть более точные данные Двайера и Ольденберга [14] о величине энергии диссоциации воды на H и OH, то молекулярный коэффициент поглощения [15] будет в 4 раза бо́льшим и, следовательно, концентрация (*OH*) будет в 4 раза меньше.

Удовлетворительное совпадение величины скорости, вычисленной с помощью значения константы, полученной автором, с величиной скорости, определенной Кондратьевыми опытным путем, свидетельствует о верности абсолютного значения константы.

В столбце 5 таблицы помещены значения скорости образования углекислоты в условиях опыта. Скорости выражены числом молекул CO_2 в 1 см^3 за 1 сек. Здесь обраща́ют на себя внимание два факта. Во-первых, скорость образования и выход CO_2 падают с ростом температуры. Во-вторых, получаются удивительно большие выходы CO_2, причем настолько большие, что это невозможно объяснить только реакцией OH + CO, так как для этого требуются концентрации гидроксила в десятки и сотни раз бо́льшие, чем они обнаруживаются методом поглощения. Оба эти факта можно объяснить наличием, в условиях опыта, реакции CO с атомным кислородом. Дальнейшие опыты, о которых подробнее будет сообщено позднее, показали, что в разряде в парах воды действительно имеются большие концентрации атомного кислорода и что преобладающее количество CO_2 образуется за счет реакции CO с атомным кислородом.

В заключение выражаю искреннюю благодарность за ценное обсуждение и советы В. Н. Кондратьеву и Н. Н. Семенову.

Выводы

1. Разработан спектроскопический метод определения констант скоростей элементарных реакций гидроксила с другими молекулами.
2. Определено абсолютное значение константы скорости реакции

$$OH + CO = CO_2 + H.$$

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов
Москва

Поступила
20.II.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, ЖФХ 18, 197, 1944; Acta physicochimica URSS 18, 197, 1942.
2. Л. И. Авраменко. ЖФХ 18, 207, 1944; Acta physicochimica URSS 18, 58, 1943.
3. Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, ЖФХ 9, 746, 1937.
4. Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев, ЖФХ 14, 1, 1940.
5. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, АН СССР, 1944.
6. Weston E. R., Proc. Roy. Soc. (London) 109, 176, 523, 1925.
7. Bonhoeffer a. Haber, Zs. Phys. Chem. 137, 263, 1928.
8. G. Lavin a. W. Jackson, J. A. C. S. 53, 383, 3189, 1931.
9. G. Elbe, J. A. C. S., 55, 62, 1933.
10. B. Lewis a. C. Elbe, J. A. C. S. 59, 2025, 1937; Combustion, flames and explosions of gases, Cambridge, 1938.
11. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ГОНТИ, 1939.
12. H. Taylor a. G. Lavin, J. A. C. S., 52, 1910, 1930.
13. A. Frost a. O. Oldenberg, J. Chem. Phys. 4, 642, 1936.
14. Dwyer a. O. Oldenberg, J. Chem. Phys. 12, 351, 1944.
15. Л. И. Авраменко и В. Н. Кондратьев, ЖЭТФ 7, 842, 1937.

ОБ ОТРАВЛЕНИИ И МОДИФИЦИРОВАНИИ КОНТАКТОВ [1]

С. З. Рогинский

В проблемах, стоящих перед наукой при разработке теории каталитических явлений, можно выделить две основные группы.

Первая группа связана с катализатором. В нее входит проблема подбора катализатора на рациональных научных основах, проблема активности катализаторов, проблема приготовления контактов с желаемыми свойствами и вся сумма вопросов, связанных со структурой и свойствами катализаторов.

Вторая группа объединяет проблемы, связанные с каталитическим процессом. Упомянем проблему механизмов катализа, проблему установления законов временного течения каталитических процессов в простых и сложных условиях и др.

На границе между этими двумя группами стоят вопросы, связанные с влиянием на катализатор и каталитический процесс добавок, именуемых, в зависимости от характера их действия, контактными ядами, промоторами, активаторами и т. д.

По общепринятой трактовке положительное (промотирующее) и отрицательное (отравляющее) действия добавок на контакт легко различимы друг от друга и основаны на принципиально различном механизме: в основе отравления лежит блокировка части поверхности контакта, которая тем самым устраняется от участия в процессе; при этом на поверхности не создается никаких новых участков и часть поверхности, избежавшая блокировки, работает с теми же показателями, что и до отравления. Напротив, причины положительного действия добавок многообразны. В одних случаях промотирование связывают с появлением на поверхности новых форм, в других промотору приписывается способность влиять на кинетику и топографию процесса приготовления, обеспечивая образование более дисперсных или более «испорченных» твердых тел; в третьих промотирующие добавки трактуются как стабилизаторы, предохраняющие контакт от рекристаллизации и т. д. При такой трактовке у отравления с промотированием нет ничего общего. Однако уже довольно давно стали обнаруживаться отдельные факты, плохо согласующиеся с этими представлениями.

Эти явления, составляющие тему настоящей статьи, приводят к новым взглядам на взаимоотношения между отравлением и промотированием и на их возможный механизм.

1. Общие признаки отравления блокировкой [2]

Для любого случая отравления блокировкой характерно сохранение участками, свободными от яда, в неизменном виде их исходной каталитической активности. Для катализаторов, поверхность которых в отношении каталитических свойств может считаться совершенно однородной, блокировка поверхности в кинетической области равноценна простому уменьшению абсолютной величины работающей поверхности. Поэтому:

1. Механизм процесса и соотношение между скоростями отдельных параллельных и последовательных этапов, из которых складывается суммарный каталитический процесс, не должны изменяться. В силу этого отравление не должно вызывать изменений в составе продуктов реакции.

2. При неизменяющемся содержании яда процесс на отравленном контакте должен следовать тем же кинетическим уравнениям, что и на не отравленном.

3. Энергия активации процесса, определяемая при постоянном заполнении поверхности ядом Г, должна совпадать с аналогичными величинами для процесса на не отравленном катализаторе:

$$E_{\Gamma}=E. \tag{1}$$

4. Изменение активности A должно целиком приходиться на предэкспоненциальный множитель константы скорости

$$\lambda_{\Gamma}=\frac{A_{\Gamma}}{A}=\frac{K_{\Gamma}}{K}=\frac{K_{0\Gamma}}{K_{0}}, \tag{2}$$

где K_{Γ} и K — константы скорости реакции при одинаковой температуре для отравленного и не отравленного контакта *, λ_{Γ} — безразмерная остаточная активность.

Для количественной характеристики отравления правильнее пользоваться весовыми изотермами отравления, т. е. функциями $A = A(\Gamma)$, которые одинаково применимы к обратимому и не обратимому отравлению.

Обозначим через Ψ_{Γ} долю суммарной поверхности катализатора, свободную от яда, а через Φ_{Γ} — долю поверхности, занятую ядом. Очевидно, что пока можно пренебречь блокировкой поверхности компонентами реакции,

$$\Psi_{\Gamma}+\Phi_{\Gamma}=1. \tag{3}$$

Для весовых изотерм отравления однородных поверхностей блокировкой обязательно линейное уменьшение A_{Γ} с ростом Г:

$$A_{\Gamma}=A\,(1-\gamma\Gamma)=A\Psi_{\Gamma}. \tag{4}$$

Обозначим через π парциальное давление контактного яда в объеме, а через b_{Γ} — его адсорбционный коэффициент. Для обратимой блокировки поверхности чаще пользуются концентрационными и барическими изотермами отравления $A = A\,(c_{яда})$ или пропорциональной ей величиной $A = A\,(\pi)$. Оба выражения могут быть получены проще всего из уравнений (4) и (5) написанием Г и Ψ_{Γ}, как функции, соответственно от $c_{яда}$ или от π.

Пользуясь уравнением Лангмюра для удельного заполнения поверхности ядом Φ_{Γ}, легко получить для A_{Γ}

$$A_{\Gamma}=\frac{A\,(1+\Sigma b_i p_i)}{1+\Sigma b_i p_i+b_{\Gamma}\pi}, \tag{5}$$

которое только при $\frac{b_{\Gamma}^{\pi}}{1+\Sigma b_i p_i}\ll 1$ в небольших пределах аппроксимируется линейным уравнением

$$A_{\Gamma}\approx A\,(1+\beta\pi)=A-\beta\pi. \tag{6}$$

При $\frac{b_{\Gamma}^{\pi}}{1+\Sigma b_i p_i}\gg 1$ получаем второй предельный случай:

$$A_{\Gamma}=\frac{A\,(1+\Sigma b_i p_i)}{b_{\Gamma}^{\pi}}. \tag{6a}$$

* В уравнениях (1) и (2) и во всех дальнейших уравнениях величины, характеризующие поведение отравленного контакта, поглотившего количества яда Г, отмечаются индексом Г, написанным внизу. Та же величина без индекса характеризует не отравленный контакт.

Все сказанное выше относится к работе катализатора в кинетической области. Отравление в диффузионной или смешанной областях [2] характеризуется понижением чувствительности к действию яда.

Линейные весовые изотермы встречаются в обширных исследованиях Мекстеда [3], однако в этом случае связь линейности изотермы с однородностью поверхности сомнительна, к тому же в данных Мекстеда обнаруживаются серьезные внутренние противоречия [1]; вероятнее всего, в его случае имеет место весьма распространенная имитация неоднородной поверхностью свойств и поведения однородной, а нетрудно показать, что для появления такой имитации неоднородными поверхностями поведения однородных необходимо и достаточно, чтобы заполнение участков поверхности ядом, выражаемое на статистических графиках $\rho(K)$ и $\rho(E)$ срезанием части распределения, происходило безотносительно от активности этих участков (рис. 1). Такое отравление возможно при отсутствии корреляции между статическими адсорбционными коэффициентами яда на участке поверхности и активностью последнего или при отсутствии корреляции между скоростью поглощения молекул яда на определенном участке и каталитической активностью этого участка (рис. 1).

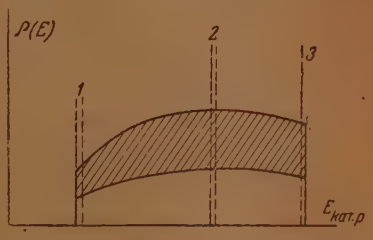


Рис. 1. Изменение распределения и высоты контролирующей полосы при некоррелированном отравлении блокировкой 50% всех участков. Часть распределения, блокированная ядом, заштрихована:
1 — контролирующая полоса при $E_{мин}$. 2 — подвешенная контролирующая полоса посередине распределения; 3 — контролирующая полоса при $E_{макс}$.

В результате доля участков контролирующей полосы, блокируемых ядом, будет точно совпадать с общей долей поверхности, занятой последним. Единственным результатом отравления будет снижение в $(1 - \gamma\Gamma)$ раз числа участков любого типа, без изменения E, порядка и прочих особенностей процесса *.

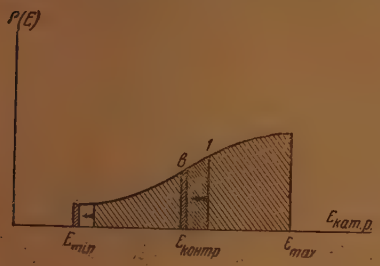


Рис. 2а. Отравление при заполнении участков ядом по убывающим значениям E каталитической реакции и возрастающим значениям активности (см. стрелку): контролирующая полоса при E_{min}; б — подвешенная контролирующая полоса при $E_{контр}$; 1 граница участков, занятых ядом, приближающаяся к подвешенной контролирующей полосе, 2 — граница участков, занятых ядом, приближающаяся к неподвижной контролирующей полосе, расположенной при E_{min}

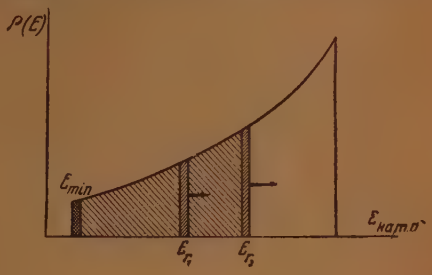


Рис. 2б. Отравление с заполнением участков ядом в направлении растущей E активации. Показано положение контролирующей полосы для не отравленного контакта и при двух степенях отравления

* Геринг и Руссель открыли существование третьего механизма имитации однородности по отравлению — это послойное полное отравление, приводящее точно к тем же результатам, что и некоррелированность $E_{кат}$ и $Q_Г$ или $E_{кат}$ и $E_{адс.\ яда}$ [4]. В каждый данный момент часть шихты полностью затравлена и часть совершенно не поглотила яда.

Иная картина получается при избирательном поглощении яда. Последнее может начинаться с наименее активных участков, постепенно приближаясь к контролирующей полосе. Тогда до некоторого «критического» содержания яда – $\Gamma_{кр}$ практически нет отравления, несмотря на поглощение яда, и, начиная с $\Gamma_{кр}$, начинается резкое отравление (рис. 2) по законам, которые легко вывести для разных расположений контролирующей полосы [5].

Напротив, при блокировке, начинающейся с наиболее активных участков (рис. 2а), сильнее всего сказывается действие первых поглощаемых порций яда. Причем, в зависимости от типа функции распределения по энергиям активации каталитического процесса, возможно появление степенных $A_\Gamma \approx \frac{A}{\Gamma^m}$ (где $m > 1$), экспоненциальных $A_\Gamma \approx A_{exp}(-\alpha\Gamma)$ и некоторых других весовых изотерм [6].

В противоположность этому, зависимость активности обратимо отравляемого катализатора от концентраций яда при наиболее простом предположении о линейной связи $E_{кат.\,р}$ с теплотой адсорбции яда Q_Γ одна и та же для любого типа распределения по E. В результате получаются весьма общие уравнения

$$A_\Gamma = A_\pi \approx \frac{A}{\pi^m} \sim \frac{A}{C^m} \quad (m > 1). \tag{7}$$

Несмотря на разнообразие кинетических проявлений отравления блокировкой неоднородной поверхности, все процессы этого типа должны обладать некоторыми общими свойствами, и появление определенного вида зависимости A от Γ или от π должно сопровождаться строго определенным изменением других параметров. Так, например:

1. Ни при каком отравлении по этому типу и ни при каком изменении внешних условий скорость процесса на отравленном контакте не может быть больше скорости процесса на том же не отравленном контакте.

Это очевидно, поскольку все участки, оставшиеся незанятыми при блокировке ядом, существовали и до блокировки, внося свою долю в общую работу контакта.

2. При весовых изотермах отравления, типичных для неоднородных поверхностей (экспоненциальной, степенной и т. д.), в случае, когда первыми блокируются наиболее активные участки, энергия активации процесса, измеряемая при постоянном заполнении, должна плавно расти с заполнением.

3. При весовых изотермах с критическим заполнением $\Phi_{кр}$ энергия активации остается постоянной на всем протяжении, если только контролирующая полоса неподвижна.

4. Нет никаких оснований ожидать появления максимумов или минимумов по активности на весовых изотермах отравления.

5. В простейших случаях порядок процесса и его кинетический тип не должны изменяться.

Для процессов с подвешенной контролирующей полосой, которые обладают рядом весьма характерных особенностей по кинетике и отравлению [7], пятый пункт может не выполняться.

6. В большинстве случаев отравление блокировкой не должно изменять состава и чистоты продуктов. Это не обязательно для особо сложных реакций.

В некоторых случаях опытные данные неплохо согласуются с требованиями теории. В частности, это имеет место для отравления водой и углекислым газом высокоактивных препаратов закиси никеля, для отравления контактов в опытах Кубокавы [8] и т. д.

Однако чаще отравление сопровождается явлениями, которые с трудом согласуются со статистической теорией отравления блокировкой

широко неоднородных поверхностей. Так, в частности, весьма распространено резкое изменение химического состава продуктов реакции [9]. В литературе, и в особенности в патентной, разбросаны также отдельные наблюдения о случаях активации контактов ядами и т. д.

Понятие промотирования (активации) отличается большой расплывчатостью. Общепринятому употреблению этих терминов соответствует представление об однозначном повышении каталитической активности, действующем при любых условиях проведения реакции и вызванном появлением новых активных участков, либо повышением активности всех (части) ранее существовавших участков. Причиной повышения активности является, в первую очередь, снижение энергии активации поверхности.

В статистической теории активных поверхностей такому представлению соответствует расширение или смещение функции распределения участков по энергиям активации $\rho(E)$ в сторону малых энергий активации или, соответственно $\rho(K)$, в сторону бо́льших K.

Начиная с 1934 г. мы занялись изучением влияния примесей на каталитические свойства твердых тел. Мы обратили внимание на важность точной дозировки добавок и на необходимость дифференцированного подхода к добавкам, вводимым на разных стадиях приготовления катализаторов.

В этот период работы наиболее интересные результаты принесло изучение влияния добавок, захватываемых металлическими пленками в момент их образования конденсацией из пара. Опыты с медью показали, что на чистых пленках может практически полностью исчезать низкотемпературная активированная адсорбция [10].

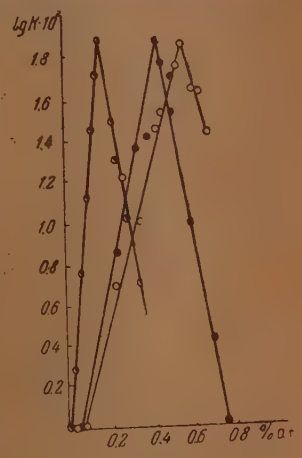


Рис. 3. Зависимость каталитической активности вольфрама от содержания промотирующего газа в логарифмической шкале:
левая кривая кислород; средняя —водород, правая—азот

Сходное влияние освобождение от примесей испарением в вакууме оказывает и на каталитические свойства. Это было подробно исследовано для никеля и вольфрама [11] по отношению к низкотемпературному гидрированию этилена. Картина резко меняется при захвате примесей (газов) в момент конденсации. Водород, кислород, азот, пары крановой смазки оказывают сходное и весьма своеобразное действие. Самые малые количества резко активируют контакт, одновременно усиливая катализ и активированную адсорбцию обоих компонентов. Активность пленки сперва резко, по экспоненциальному закону:

$$A_{\Gamma} = Ae^{+\alpha\Gamma}, \tag{8}$$

возрастает с количеством добавки (рис. 3) и, затем, достигнув оптимума, вновь резко падает снова по крутому экспоненциальному закону [12]:

$$A_{\Gamma} = A_{\max}e^{-\beta\Gamma}. \tag{8a}$$

Весьма характерно двойственное влияние добавки, введение которой в одних пределах улучшает, а в других портит контакт. Применительно к такой картине обычное противопоставление промотирования отравлению перестает быть справедливым. На основании этих опытов и анализа литературных данных мы пришли к выводу о вероятности промотирующего действия весьма малых количеств ядов, захватываемых в процессе приготовления катализатора, и о возможности широкого распространения этого явления [13].

Эта концепция получила впоследствии ряд дополнительных подтверждений. Так, в частности, Ипатьев с сотрудниками столкнулся с промотированием ядами при каталитическом гидрировании бензола, что привело его к формулировке концепции, сходной с нашей [14]. Ее сторонником является Лозе, придающий огромное значение малым примесям, находящимся в контакте, и считающий необходимым давать каждому контакту паспорт примесей, который, по его мнению, проще всего получить спектрально-аналитически [15]. Судя по новой патентной литературе, в ряде случаев промотирующее действие малых количеств ядов находит и техническое применение, — например обработка галоидопроизводными бензола и соединениями фосфора серебряных контактов, служащих для получения окиси этилена из этилена [16].

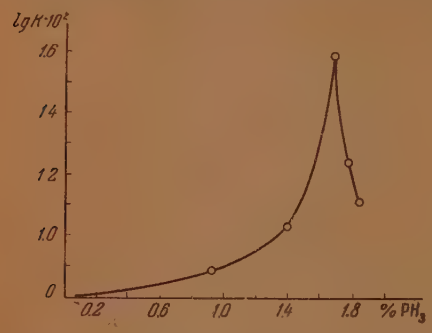


Рис. 4. Влияние обработки фосфористым водородом на константу скорости распада перекиси водорода на хромите меди.

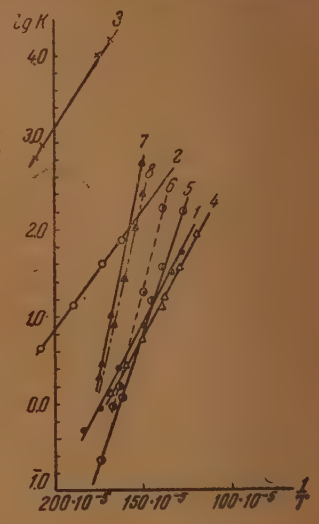


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры при глубоком каталитическом окислении изооктана на разных контактах:

1—медно-хромовый; *2*—хромит меди, *3*—платина; *4*—медно-алюминиевый; *5*—манганит серебра; *6*—железно-хромовый; *7*—магний-хромовый; *8*—медно-хромовый с добавкой свинца из ТЭС

Особняком стоят выводы Бика и его сотрудников [17] по гидрированию на металлических пленках, объясняющие промотирующее действие газов изменением формы кристаллизации и появлением граней, более выгодных для катализа. Так как в этих работах не было попыток дозирования вводимых примесей, их сопоставление с нашими данными затруднительно и, вероятнее всего, сравнительно слабые эффекты, обусловленные ориентацией у Бика, и более резкие эффекты, наблюдавшиеся нами, представляют два различных явления, не связанных непосредственно друг с другом.

Приведем дополнительные данные, подтверждающие активирующее действие малых количеств контактных ядов.

Варьируя условия электролитического получения никеля из растворов, содержащих гипосульфит, удается вводить в металл дозированные количества серы [18]. При этом, как показала Н. П. Кейер, и начальная низкая активность никеля и более высокая активность разрабатывавшегося катализатора по отношению к распаду перекиси водорода значительно выше для препаратов, содержащих небольшие добавки серы. Н. Е. Брежневой и Озиранору удалось наблюдать положительное влияние захвата небольших количеств фосфора из фосфат иона на каталитическую активность платиновых и палладиевых контактов по отношению к распаду перекиси водорода и каталитическому гидрированию этилена.

Еще более интересные данные дало исследование дозированного захвата добавок на готовые контакты.

Е. А. Андреев, Г. М. Жаброва, Н. Н. Кавтарадзе и Е. А. Фокина изучали влияние предварительной обработки фосфином на каталитическую активность хромита магния по отношению к распаду перекиси водорода. Катализатор помещался на весы Мак Бэна и в таком виде адсорбировал фосфин в количестве, регистрируемом весами, после чего порошок снимался с весов и помещался в реакционный сосуд с перекисью водорода. Разложение регистрировалось волюмометрически по количеству выделившегося кислорода. Типичная кривая «промотирования» показана на рис. 4. Введение в поверхность всего лишь около 1,4% PH_3, который, вероятно, еще до начала каталитической реакции окислялся в слое, повышает активность более чем в 90 раз; далее, при 1,7% фосфина достигается оптимум.

Как показывают контрольные опыты, простое смачивание пористых индифферентных тел фосфорной кислотой не сообщает последним активности, а сама фосфорная кислота стабилизирует концентрированную перекись водорода.

Для систематического исследования влияния добавок на активность контактов распад перекиси водорода неудобен. Значительно лучше в этом отношении глубокое каталитическое окисление углеводородов до воды и углекислоты. Процесс этот за последние годы изучался детально в динамических условиях для углеводородов разных гомологических рядов и разного строения [19]. Процесс ускоряется многими контактами, из которых выделяются устойчивой активностью при высоких температурах бинарные системы окислов (хромиты меди, магния и железа, ряд алюминатов и т. д.).

В подборе катализатора проявляются простые и четкие закономерности [20]. При нанесении катализатора из суспензии на индифферентный носитель (асбест и др.) каталитические свойства контактов изученной группы практически не изменяются, и наблюдается линейная зависимость константы скорости процесса от количества вводимого активного материала. Это делает возможным путем уменьшения процентного содержания контакта, наносимого на асбест, в препаратах, испытываемых при более высоких температурах, сохранить скорости и выходы, необходимые для количественного исследования активности контакта; тем самым делается возможным изучение температурной зависимости скорости процесса

Таблица 1

Энергия активации и предэкспоненциальные множители для различных контактов глубокого окисления изооктана

№ п/п	Углеводород	Катализатор	Энергия активации E	Десятичный логарифм предэкспоненциального множителя
1	Изооктан	Магний-хромовый	45 000	17
1а	Циклогексан		37 800	16,4
2	Изооктан	Железно-хромовый	30 000	11
3	»	Манганит серебра	27 800	10
4	»	Медно-алюминиевый	16 000	6
5	»	Железно-алюминиевый	16 000	6
6	»	Медно-хромовый	15 500	6
6а	Циклогексан		17 600	6,5
7	Изооктан	Медно-хромовый промотированный	36 400	14
7а	Циклогексан		33 000	13
8	Изооктан	Хромит меди	15 100	7
9	»	Платина	13 900	9

в широких интервалах температур, в 150, 200° и более. Результаты такого исследования для изооктана на ряде катализаторов представлены на рис. 5. По оси ординат нанесены логарифмы констант скорости, по оси абсцисс — обратные температуры. График показывает хорошую выполнимость формулы Аррениуса, без указаний на какие-либо систематические изменения энергии активации в этой области температур.

Характерной особенностью поведения оксидных контактов в реакциях глубокого окисления является пересечение прямых, относящихся к разным контактам. Как ясно из табл. 1, это обусловлено существованием в этом случае явно выраженной симбатности между величинами k_0 и E. В первом приближении (рис. 6) можно принять, что логарифм k_0 линейно растет с ростом E. При этом точки, соответствующие сочетаниям E и k_0, для разных контактов укладываются в узкую полоску, и в первом приближении можно допустить существование единой прямой $\lg k_0 = \mathrm{const} + \alpha E$ для всех изученных контактов. Такого рода зависимости не раз и ранее наблюдались в кинетике гомогенных и гетерогенных реакций [21; 22], но никогда ранее диапазон изменений k_0 не был так велик, как у О. М. Тодеса и Л. Я. Марголис, где он достигает примерно тринадцати порядков, изменяясь от 10^6 для медно-хромового до 10^{17} для магний-хромового контактов.

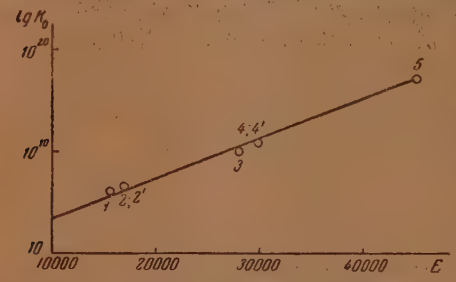


Рис. 6. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости глубокого каталитического окисления изооктана от энергии активации на различных контактах:

1 — медно-хромовый катализатор; *2* — медно-алюминиевый; *3* — манганит серебра; *4* — никель-хромовый

Пересечение прямых $\lg k = \lg k_0 - E/RT$ приводит к одному принципиально интересному и весьма парадоксальному результату: расположение катализаторов по активности (ряд активности) изменяется с температурой. Если при более низких температурах Cu/Cr контакты активнее Fe/Cr, последние активнее Mg/Cr и т. д., то вблизи $T = 320°$ С активность этих двух контактов сравнивается, а выше этой температурной точки магний-хромовый контакт оказывается активнее медно-хромового. Тем самым относительная характеристика контактов по активности, полученной при одной температуре или в узкой области температур, утрачивает общее значение.

Изложенные выше особенности делают процессы глубокого окисления весьма интересным объектом для изучения характера действия примесей. Единственное затруднение обусловлено «выгоранием» и дезактивацией большинства обычных контактных ядов в наших условиях. Достаточную устойчивость и воспроизводимость дали контакты, обработанные растворами фосфорной и борной кислот, а также коллоидной кремнекислотой. Повидимому, серная кислота оказывает сходное действие, но не удерживается на поверхности. Ее действие оказывается достаточно устойчивым при последующей обработке контактов, пропитанных кислотой, растворами бариевой соли. Бинарные окислы, применявшиеся в работе О. М. Тодеса и Л. Я. Марголис, представляют высокодисперсные порошки, фазовый состав которых установлен с недостаточной точностью. Обычно основную часть представляет твердое соединение окиси двухвалентного металла с трехвалентным шпинельного типа $Me^{II}\,Me^{III}_2\,O_4$, а, как известно, шпинели весьма склонны к захвату чужих ионов с образованием твердых растворов. Часто присутствует в некотором количестве также и свободная окись двухвалентного металла. Готовый катализатор в виде порошка, еще до нанесения на трэгер, обрабатывается добавляемой кислотой (солью). Вводимое количество добавки дозируется концентрацией и объемом рас-

твора. Поглощение добавки уже при комнатной температуре весьма прочное и ее практически не удается вымыть водой. Ввиду химической активности кислот весьма вероятна их химическая реакция с поверхностью порошка. Однако это не простое образование объемной фазы (фосфатов, боратов и т. д.), так как каталитические свойства готовых фосфатов резко отличаются от каталитических свойств катализатора О. М. Тодеса и Л. Я. Марголис с добавлением тех же кислот. Сульфат бария и коллоидная кремнекислота, вероятно, реагируют по типу ионного замещения в решетке.

Влияние добавки на активность контакта можно характеризовать поразному. При одной и той же температуре кинетика процесса на контактах с разным содержанием добавки — различна. Так, можно подобрать условия,

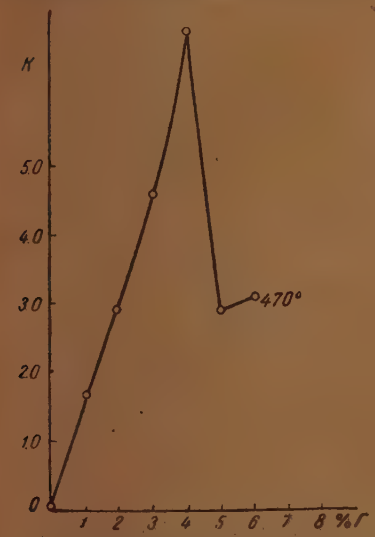


Рис. 7. Зависимость константы скорости глубокого окисления от количества введенной фосфорной кислоты для медно-хромового катализатора при 350°С. Точка для чистого контакта не приводится, так как порядок реакции в этом случае отличен от порядка реакции в присутствии фосфорной кислоты

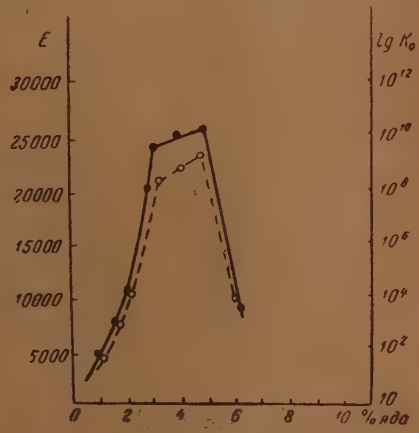


Рис. 8. Влияние добавки H_3PO_4 к медно-хромовому катализатору на энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции глубокого окисления изооктана

при которых на чистом контакте реакция идет по второму порядку; на контакте, содержащем 1,0% примеси, — по первому порядку; начиная с 7% добавки,— по нулевому порядку.

Это обстоятельство затрудняет сравнение активности контактов с разным содержанием кислоты. Поэтому для сопоставления авторы подбирали температуры, времена контактов и т. д., позволяющие поддерживать образцы с разным содержанием добавки в условиях, обеспечивающих следование одному и тому же порядку. Из этих данных определялись зависимость констант скорости, энергий активации и предэкспоненциальных множителей от количества добавки для каждого из порядков. Оказалось, что в пределах определенного порядка с введением добавки одновременно изменяется как энергия активации процесса, так и предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции.

Пример такого сопоставления для одного из контактов в условиях, когда реакция идет по первому порядку, показан на рис. 7 и 8. На рис. 7 показано изменение недифференцированной константы скорости с изменением Г. Кривая имеет ясно выраженный максимум. На рис. 8 показано в дифференцированном виде изменение энергии активации и предэкспоненциального множителя с ростом количества вводимой добавки для этого

же контакта, причем для энергии активации взята линейная шкала, а для k_0 — логарифмическая. Из графика видно, что энергия активации сперва растет от 5000 кал/моль вверх, затем, при содержании около 2% примеси в контакте, достигает максимума порядка 26 000 кал/моль и далее вновь падает, опускаясь до 9000 кал/моль. Абсолютные изменения E очень велики — от 5000 до 26 000 кал/моль. Одновременно с E симбатно изменяется и логарифм k_0, причем эти величины достигают максимума как раз для тех препаратов, для которых максимальна и энергия активации. Для такого препарата k_0 в 10^{10} раз больше, чем для чистого катализатора. При дальнейшем росте Г k_0 падает (симбатно с E). Еще резче изменения E и k_0 для магний-хромового контакта (рис. 9). В общих случаях поражает резкость роста E и $\lg k_0$ при увеличении Г, по восходящей части кривой, соответствующая экспоненциальной или степенной зависимости. Это же справедливо и для спадающей ветви.

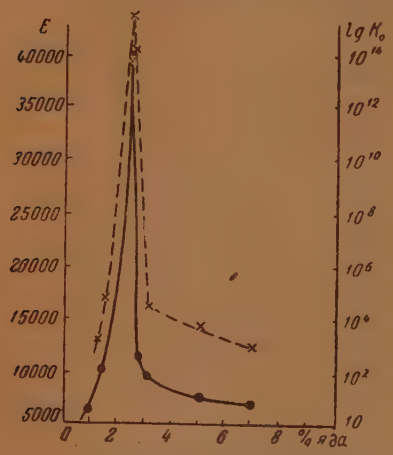


Рис. 9. Влияние H_3PO_4 на энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции на магний-хромовом катализаторе

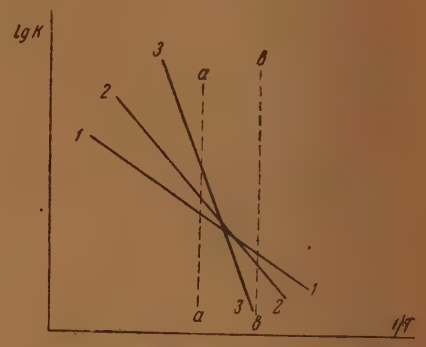


Рис. 10. Пересечение прямых, выражающих зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для контактов с разным содержанием добавки

Симбатность E и k_0 при больших абсолютных диапазонах изменений E приводит неизбежно к пересечению прямых $\lg k = f(1/T)$, относящихся к одному и тому же препарату с разным количеством добавки, как это показано на рис. 10.

Проведем две пунктирные прямые, соответствующие сравнению контактов при двух разных температурах. В силу пересечения прямых, выражающих температурную зависимость для разных контактов, последовательное расположение последних по активности при низких температурах (справа от точки пересечения) и при высоких (слева от нее) прямо противоположное. Лучшие контакты при высоких температурах оказываются худшими при низких и наоборот.

Рассмотрим внимательнее расположение прямых по двум температурным разрезам. По прямой a — a при низкой температуре самым активным оказывается чистый контакт, все катализаторы с добавками менее активны. Сравнивая контакты по абсолютным значениям констант скорости, мы должны были бы сказать, что в этом случае добавка действует как контактный яд. Однако действие этого контактного яда своеобразно, поскольку отсутствует плавное и непрерывное падение активности. С увеличением содержания яда $A_Г$ должна сперва падать, а затем снова расти, возвращаясь к исходному состоянию. Как ясно из рис. 11, каждая степень активности проходится дважды, при двух различных количествах добавки, причем в этих двух точках близки как E так и k. Напротив, при высоких T (рис. 11, пунктир) чистый контакт оказывается самым неактивным,

а кривая ($A_Г$) имеет максимум при значениях Г, которые ранее давали минимум.

Наличие резкого экстремума на кривой активность — количество примеси и изменение энергии активации сближает эти данные с данными по промотированию газами, где также имелся экстремум; новым является возможность появления минимума вместо максимума. Это иллюстрируется интересным графиком, относящимся к действию коллоидной кремневой кислоты на хромит меди. В этом случае порядок реакции почти

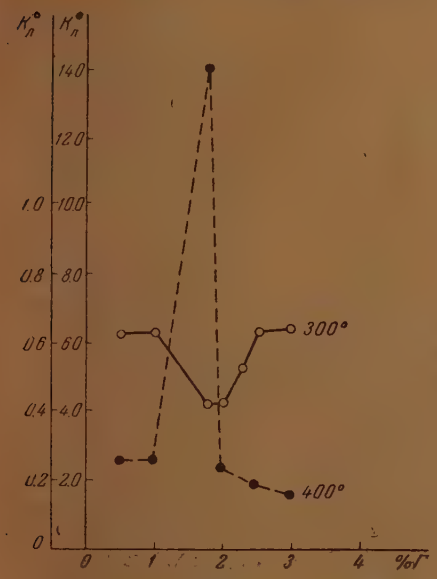


Рис. 11. Влияние обработки силикатом натрия на константу скорости глубокого окисления изооктана при двух температурах. Масштаб низкотемпературной кривой в 10 раз больше масштаба высокотемпературной кривой

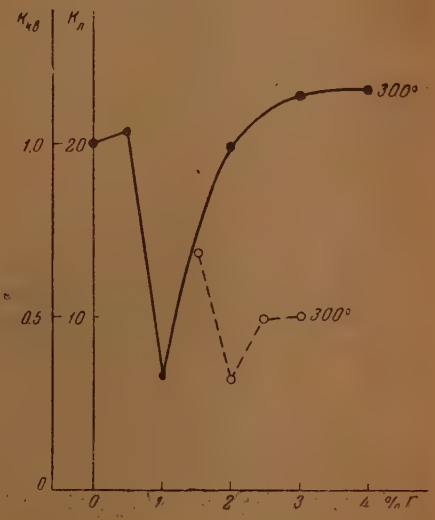


Рис. 12. Зависимость константы скорости глубокого окисления изооктана на медно-хромовом и магний-хромовом контактах от процента введенной H_3PO при 300°С. Масштаб двух кривых по оси ординат отличается в 10 раз.

не изменяется и удается снять высокотемпературную и низкотемпературную кривые промотирования для одних и тех же препаратов. Результаты показаны на рис. 12. Такие кривые для действия добавок, повидимому, ранее не наблюдались.

Столь же непривычным является также резкое изменение k_0, превышающее значения, совместимые с простыми статистическими толкованиями. Однако было бы неправильно считать вводимую добавку H_3PO_4 и т. п. просто ядом или промотором. Вызываемые ею изменения E и k_0, действуя совместно, автоматически приводят при разных температурах к перемене соотношения активности контактов. Кривая с минимумом заменяется кривой с максимумом, сильно напоминающей кривые газового промотирования, причем в этой точке оптимума, как и раньше в точке минимума, энергия активации максимальна. При высоких температурах, так же как и при низких, каждому абсолютному значению k соответствуют два значения Г, т. е. и здесь нет однозначной связи между A и Г, естественной при обычной трактовке действия примесей как для однородных, так и неоднородных поверхностей. Применение к разбираемому случаю понятий «контактный яд» и «промотор» условно и не очень удачно. Фосфорная кислота одновременно и яд и промотор; низкотемпературное отравление и высокотемпературное промотирование связаны с симбатным влиянием на E и k_0 и являются двумя проявлениями одного и

того же изменения контакта. Один и тот же препарат, в силу симбатности E и k_0, отравлен для одних температур и промотирован для других.

Эти особенности в сочетании с различным влиянием увеличения Г по обе стороны максимума делают, по нашему мнению, нерациональным применение в этом случае привычной терминологии. Мы предлагаем в этом случае, вместо отравления и промотирования, говорить о модифицировании, понимая под этим новым термином двойственные и своеобразные изменения активности, которые нельзя назвать безоговорочно ни отравлением, ни промотированием и характер которых несовместим с теорией отравления однородных и неоднородных поверхностей блокировкой. Это дает основание считать механизм геометрической блокировки в этом случае неприменимым и искать других более глубоких и специфических механизмов взаимодействия примеси с контактом.

У нас нет основания отрицать в общем виде возможность привычных схем действия добавок, охарактеризованных в начале статьи. В частности, заведомо существует и простое отравление блокировкой, но мы склонны думать, что оно типично для неспецифических грубых ядов — воды, жира, продуктов обугливания и т. д., а не для сильно действующих специфичных добавок.

Возможны и явления простого промотирования, при котором к существующим активным участкам добавляются новые или безоговорочно повышается качество существующих активных участков. Но мы считаем более глубокие и более комплексные изменения каталитических свойств, вызвавшие необходимость введения термина «модифицирование», типичными для наиболее интересной и яркой области специфического и резкого действия добавок.

При модифицировании контактов естественно ожидать не простого изменения абсолютной величины активности, а глубокого изменения качества поверхности, которое должно естественным образом сопровождаться для более сложных процессов изменением относительной значимости отдельных направлений и стадий процесса, изменением состава продуктов и т. д. Благодаря этому становятся понятными случаи резкого изменения каталитической способности катализаторов по отношению к одним реакциям, при сохранении в неизменном виде этой способности по отношению к другим реакциям, и тому подобные эффекты, широко распространенные в области отравления контактов и плохо совместимые с привычными точками зрения. Укажем еще на одну своеобразную особенность интересных результатов О. Тодеса и Л. Марголис: при нанесении на общий график данных для разных чистых и модифицированных оксидных контактов в координатах $\lg k_0$ и E точки, относящиеся к разным контактам, ложатся в пределах одной довольно узкой полосы, поднимающейся линейно вверх. По этой «универсальной прямой» мы двигаемся вверх и вниз, при модифицировании на нее ложатся данные для разных контактов. При этом, при введении возрастающего количества добавки сперва контакт пробегает ряд значений вверх по единой прямой, а затем по ней же возвращается вниз (рис. 13). Это — яркий и своеобразный пример многократно дискутировавшейся экспоненциальной связи E и k_0, природа которой по сей день не может считаться достаточно выясненной, но самое существование которой больше не вызывает сомнений.

Явления модифицирования описанного выше типа должны быть характерными для добавок, способных к химическому взаимодействию с поверхностным слоем твердого тела.

Это побудило исследовать влияние на контакты обработки нестойкими металл- и металлоидорганическими соединениями.

Представлялось вероятным, что при действии таких соединений на контакты могут происходить поверхностные процессы, приводящие к внедрению осколков молекулы в поверхностный слой кристалла и другие процессы, модифицирующие контакты.

В систематической форме поведение контактов, обработанных металл-органическими веществами, исследовалось на низкотемпературной реакции разложения перекиси водорода [23].

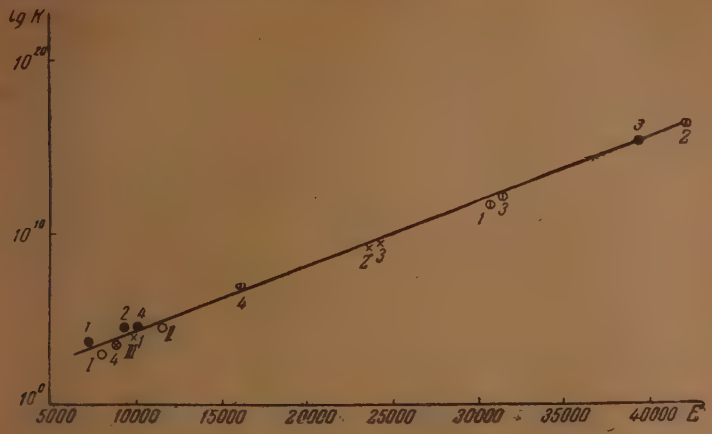


Рис. 13. Экспоненциальная зависимость логарифма k_0 от E для модифицированных контактов:

Крестиками, простыми кружками, темными кружками и т. д. обозначены разные системы. Номерам 1, 2 и т. д. соответствуют для каждой из систем различные содержания добавки, возрастающие с ростом номера.

Как показывает полярографический анализ порошков обычно процент захвата основного элемента (свинца, олова и т. д.) невелик и не превышает нескольких процентов от количества, пропущенного над контактом.

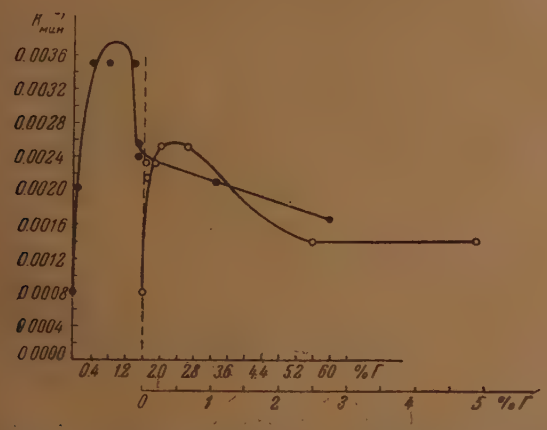


Рис. 14. Кривая промотирования окиси магния тетрафенилом и ацетатом фенильного производного сурьмы по отношению к реакции разложения перекиси водорода

В большинстве изученных нами случаев введение в контакт возрастающих количеств металла воздействием металлорганического соединения дает кривые промотирования с максимумом активности, достигающимся при небольших абсолютных процентах добавки. Так, для окиси магния

этот максимум лежит при модифицировании оловом при 0,7%, при модифицировании сурьмой при 0,2% (рис. 13 и 14).

Повышение активности контакта, измеряемое отношением константы скорости распада для контакта с оптимальным содержанием добавки и чистого контакта, изменяется в довольно широких пределах.

Самое простое и тривиальное объяснение наблюдаемых явлений сводилось бы к предположению о выделении на поверхности исходного контакта в небольших количествах высокоактивной окиси соответствующего металла. Против этого допущения говорит полная неактивность окислов сурьмы и олова, нанесенных на индифферентные подкладки, и слабая активность окислов свинца. Наличие резких максимумов на кривых активность — количество добавки непонятно при таком истолковании; такому механизму активации соответствовали бы скорее кривые, асимптотически приближающиеся к некоторому предельному значению активности.

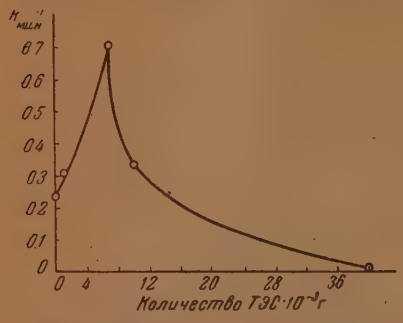


Рис. 15. Изменение константы скорости окисления водорода на хромите меди при обработке последнего тетраэтилсвинцом

Эффекты, наблюдаемые для разложения перекиси водорода, сохраняются и для окисления водорода (рис. 15). И в этом случае получаются кривые активности с максимумом.

Приведенные примеры показывают с достаточной очевидностью широкое распространение явлений модифицирования, которое заставляет вспомнить о старых кривых Митташа активность — процентный состав, которые формально аналогичны кривым, полученным нами, однако эта аналогия не должна заслонять существенно новое, содержащееся в наших данных.

По Митташу, каждый из типов кривых для заданной реакции однозначно характеризует взаимоотношения определенной пары веществ, независимо от T и прочих условий, по нашим данным — при модифицировании с симбатным изменением E и k_0 кривые с резким максимумом при изменении температуры переходят в кривые со столь же резким минимумом, расположенным при том же содержании добавки. Кривых этого типа у Митташа вообще нет — это просмотренный им тип зависимости A от состава смешанного катализатора. Парадоксальной является также и сама возможность перехода от максимума к минимуму. Данные Митташа относились к смешению разных твердых тел, преимущественно в момент приготовления. Данные нашей лаборатории показывают наличие столь же, и даже более, резких эффектов в том случае, когда одно из веществ — газ или растворенное вещество, причем это вещество может вводиться и в готовый катализатор. Модифицирующее действие таких контактных ядов, как фосфин и сильные минеральные кислоты, подтверждает нашу концепцию активной поверхности [13].

Особо отметим также отсутствие у Митташа дифференцированных кинетических оценок контактов. В его данных и графиках нет ничего не только о E и k_0, но обычно даже о k, и по существу он оперирует попросту выходами. Расширение круга изученных катализаторов, добавок и реакций должно итти параллельно с исследованием глубокого механизма явления. Очевидна несостоятельность в этих случаях примитивных геометрических схем, трактующих активные участки поверхности контакта как отдельные клетки своеобразной химической шахматной доски, не изменяющиеся от занятия их той или иной фигурой. Ясна также несостоятельность в этих случаях привычных и общепринятых представлений о снижении энергии активации, как об основном кинетическом эффекте,

объясняющем действие катализатора в реакции. В определенных условиях рост активности происходит одновременно с ростом энергии активности катализируемого процесса в силу еще более резкого роста k_0. С изменением k_0 следует считаться, как с фактором первого порядка, и в то же время нельзя рассматривать изолированно изменение E и k_0, которые связаны между собой. При обсуждении возможного механизма существенное значение имеет зависимость положения оптимума от характера ускоряемой реакции. Как показали опыты Жабровой и Фокиной [26], при сравнении серии препаратов с разным содержанием модифицирующего свинца по отношению к распаду перекиси водорода и к окислению водорода, мы в обоих случаях встречаемся с оптимальными значениями при определенном содержании модифицирующей добавки, однако положение оптимума резко различается для разных реакций. Препараты с оптимальным содержанием свинца для перекиси водорода оказываются весьма мало активными по отношению к реакции окисления водорода. Это исключает возможность объяснения наблюдаемых явлений такими тривиальными причинами, как изменение дисперсности поверхности, ее доступности и т. д. Сумма этих данных говорит против возможности сведения эффекта к образованию при действии модификатора на контакт новых химических соединений, обладающих новыми каталитическими свойствами; в то же время трудно обойтись без представления о химическом взаимодействии модификаторов с поверхностью контактов, которая должна обладать большой лабильностью и способностью растворять различные примеси и захватывать их с вхождением в поверхностный слой. Весьма вероятно, что и там, где мы не применяем нарочитой обработки поверхности добавками, модифицирующие изменения могут появляться в результате скрытого взаимодействия контакта с примесями, присутствующими при генезисе, и с компонентами и продуктами реакции при самом каталитическом процессе.

Наличие острых максимумов сближает явления модифицирования с изменением электропроводности, способности к люминесценции и некоторых других физических свойств, происходящих в твердой фазе под действием добавок. По аналогии с указанными физическими явлениями можно думать, что и при модифицировании контактов глубокой причиной изменения каталитических свойств является изменение системы электронных уровней твердого тела, проявляющееся в изменении всех свойств твердого тела, связанных с электронами решетки. В первую очередь должно влиять появление промежуточных уровней между нижней занятой полосой и полосой проводимости поверхности ионного кристалла или уменьшение расстояния между этими двумя полосами.

Выводы

1. Сформулированы характерные признаки отравления блокировкой однородных и неоднородных поверхностей, могущие служить критериями для отнесения действия добавок к этой категории.

2. Указаны типичные признаки промотирования контактов.

3. Изложены результаты экспериментальных исследований по влиянию дозированных добавок на каталитическую активность оксидных контактов при разложении перекиси водорода, при окислении водорода и при глубоком окислении углеводородов.

4. Показана возможность в определенных условиях сильной активации контактов добавкой минеральных кислот.

5. Установлено, что ни в одном случае не выполняются критерии, обязательные для отравления блокировкой или промотирования.

6. Показано, что во всех случаях влияние добавки двойственное. При тождестве внешних условий, в зависимости от содержания, одна и та же добавка может повышать или понижать активность контакта.

7. Контакт с определенным содержанием добавки при одних условиях может быть значительно активнее, а при других условиях значительно менее активен, чем тот же катализатор без добавки.

8. Привычное представление об уменьшении энергии активации, как об основной причине повышения активности, в ряде случаев не выполняется, и в определенных условиях наибольшую активность проявляют контакты с максимальной энергией активации.

9. Основной кинетической причиной этого является одновременное изменение, при вводе добавки, энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0, величина которых имеет столь же большое значение, как и величина энергии активации.

10. На основании изложенных данных сделан вывод о существовании, наряду с отравлением блокировкой и простым промотированием, модифицирования контактов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Отдел катализа
Москва

Поступила
21.VI.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, «Процессы на неоднородных поверхностях», монография (в печати).
2. С. З. Рогинский, Доклады АН СССР **47**, 497, 1945.
3. E. B. Maxted and Evans, J. Ch. Soc. 603, 1004, 1937, 455, 1938, E. B. Maxted and V. Stone, ibid., 1750, 1934. E. B. Maxted and C. Moon, ibid., 1228, 1938; 1750, 1939. E. B. Maxted and Marsden, J. Ch. Soc. 469, 1940; E. B. Maxted and R. Morrish, ibid. 252, 1940.
4. W. Russel and L. Chering, J. A. C. S. 57, 2544, 1935.
5. С. З. Рогинский, Доклады АН СССР **47**, 430; **47**, 579, 1945.
6. С. З. Рогинский, Изв. Отд. хим. наук АН СССР, 1945
7. С. З. Рогинский Доклады АН СССР **47**, 430; 435, 1945.
8. M. Kubokawa, Rev. Phys. Ch. Jap. **11**, 202, 217, 1937.
9. M. Baccareda, Handbuch der Katalyse **6**, 234, 1943.
10. О. И. Лейпунский, Acta Physicochimica URSS **2**, 737, 1935.
11. К. С. Аблезова и С. З. Рогинский, Доклады АН СССР **1**, 487, 1935; Zs. Ph. Ch. A. **174**, 442, 1935. Доклады АН СССР **30**, 29, 1941.
12. И. Мочан и другие. Доклады АН СССР **30**, 26, 32, 1941.
13. С. З. Рогинский, ЖФХ **15**, 1, 1941.
14. V. Ipatiev and B. B. Corson, J. Ph. Ch. **45**, 440, 1941.
15. H. Lohse, «Catalytic Chemistry», U. S. A. 1945.
16. Зимаков, «Окись этилена», Москва, 1946.
17. O. Beeck, A. Smith and A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. 177, 62, 1940; O. Beeck, Rev. Mod. Phys. **17**, 61, 1945.
18. W. Young, H. Kersten, Trans. Am. Electroch. 71, 225, 1937.
19. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, Доклады АН СССР **52**, № 6, 1946. Изв. Отд. хим. наук (в печати), № 3, 1947.
20. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинский, Доклады АН СССР, **52**, 425, 1946.
21. С. З. Рогинский и Л. В. Розенкевич, ЖФХ **1**, 293, 1930. Zs. Phys. Ch. **10**, 47, 1930; **15**, 103 1932; R. Fairclouph and C. Hinshelwood, J. Ch. Soc. **538**, 1573, 1937; 236, 1938; H. Raine and C. Hinshelwood, ibidem, 1578, 1939.
22. F. Constable, Proc. Roy. Soc. A. **108**, 355, 1926; E. Cremer und M. Schwab, Zs. Ph. Ch. A., 144, 243, 1929; А. А. Баландин, Zs. Ph. Ch. **19**, 451, 1932.
23 Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Доклады АН СССР **52**, 315, 1946.

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА ХЛОРА

Е. А. Шилов и С. Н. Солодушенков

Недавно Моррис [1], рассмотрев результаты, полученные нами при измерении скорости гидролиза хлора [2], пришел к выводу, что механизм реакции гидролиза определяется уравнением

$$Cl_2 + OH^- = HOCl + Cl^-. \qquad (1)$$

Гипотеза Морриса не может быть оставлена без внимания. Действительно, при гидролизе хлора щелочью скорость гидролиза оказывается столь большой, что ее нельзя измерить с помощью нашего струйного аппарата ([2 b], стр. 414). Таким образом, механизм, выдвигаемый Моррисом, в известных условиях несомненно имеет место и, очевидно, определяет общую скорость реакции при более высоких значениях pH среды.

Для кислых растворов возникает вопрос, достаточна ли концентрация OH-иона, чтобы обеспечить наблюдаемую скорость реакции. Сам Моррис указывает, что чрезвычайно высокое значение константы скорости реакции для такого механизма ($k_1 = 5 \cdot 10^{14}$) нелегко объясняется теорией столкновений, но может быть согласовано с теорией переходного состояния.

Действительно, число молекул хлора, гидролизующихся в наших опытах в первые моменты (при температуре около 0°), составляет $7 \cdot 10^{18}$—$17 \cdot 10^{18}$ в 1 мл в 1 сек. Число столкновений молекул хлора и OH-ионов, вычисленное по известным формулам для газового состояния для тех же опытов, равно около $0{,}2 \cdot 10^{18}$ в 1 мл в 1 сек., т. е. в 80—160 раз меньше необходимого. Однако, как известно, число столкновений в растворе может быть в 100 раз и более бо́льшим, чем для тех же условий в газовом состоянии.

Таким образом, путь через OH-ион еще не исключается, если только допустить вместе с Моррисом, что каждое или почти каждое столкновение Cl_2 и OH^- приводит к химической реакции.

Энергия активации при этом допущении должна равняться нулю. В действительности, из температурного коэффициента скорости реакции, равного 2,53 на 10°, вычислено, что энергия активации равна 14 730 кал. Тем не менее, при вычислении по уравнению Морриса константа скорости оказывается приблизительно не зависящей от температуры, вследствие чисто термодинамического эффекта увеличения константы электролитической диссоциации воды. Концентрация OH^- в воде при повышении температуры от 0 до 18° (при постоянном значении $[H^+]$) увеличивается в $\frac{0{,}58 \cdot 10^{-14}}{0{,}114 \cdot 10^{-14}} = 5{,}09$ раз, а константа скорости гидролиза хлора возрастает в этом интервале в $\frac{9{,}32}{1{,}75} = 5{,}33$ раза, т. е. приблизительно одинаково.

Таким образом, и с этой стороны механизм, предлагаемый Моррисом, мог бы считаться возможным.

Однако можно показать, что гипотеза Морриса противоречит опытным данным кинетики и вследствие этого должна быть отвергнута.

Для своих расчетов Моррис пользуется значениями нашей первой статьи [2a]. Как видно из замечания Морриса при корректуре, наша вторая статья [2b] также была ему известна, однако из нее Моррис извлек только вывод, подтверждающий будто бы его гипотезу. Результаты

первой серии опытов [2 а] на самом деле могли бы указывать на участие OH-иона в реакции, так как константы скорости для уравнения, соответствующего прямой реакции хлора с молекулами воды, оказались падающими по времени. Если допустить, что реакция гидролиза хлора идет через OH-ион, то значения новых констант будут постояннее, так как они получаются путем деления прежних констант на убывающую по времени концентрацию OH-иона.

Однако во второй серии опытов, в которой экспериментальная методика была значительно уточнена по сравнению с первой, снижения констант уже не заметно (за исключением опыта 16)*. Если перечислить опытные данные второй серии по кинетическому уравнению для реакции (1), то полученные константы окажутся растущими.

Чтобы это точнее продемонстрировать, надо было бы произвести перечисления наших данных по весьма сложному интегральному уравнению, выведенному Моррисом (l. c., стр. 1693).

Для упрощения мы можем воспользоваться нашим уравнением для скорости реакции

$$\frac{dx}{dt} = m\left(a - x - \frac{x^3}{K}\right). \tag{2}$$

Уравнение Морриса имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_w}{x}\left(a - x - \frac{x^3}{K}\right). \tag{3}$$

В этих уравнениях a — начальная концентрация хлора; x — концентрация соляной кислоты; K — константа равновесия гидролиза хлора; k_w — константа электролитической диссоциации воды.

Из сопоставления уравнений (2) и (3) следует, что

$$mx = k_1 k_w.$$

Так как m в наших опытах постоянно, а x растет, то константа $k_1 k_w$ тоже будет соразмерно расти в ходе опыта.

В таблице даны средние значения x для интервалов между смесителем и первой парой электродов (x_1) и между смесителем и четвертой парой электродов (x_4), а в последней графе приведено отношение x_4/x_1.

Таблица

№ опыта	°C	$10^2 \cdot x_1$	$10^2 \cdot x_4$	x_4/x_1
14	0,2	5,19	6,37	1,23
11	0,8	7,89	9,41	1,19
13	1,2	3,98	5,21	1,3
15	17,4	3,60	4,31	1,2
16	17,8	10,6	11,5	1,08

* Пользуемся случаем, чтобы исправить формулу для вычисления начальной концентрации соляной кислоты после разбавления раствора, приведенную на стр. 412 нашей статьи в Журн. физ. хим.

Правильная формула должна иметь вид:

$$K = \frac{x_0 a^2}{\frac{A}{d} - x_0}.$$

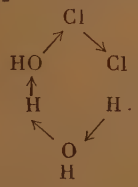
Это исправление не вносит никаких изменений в наши данные и результаты, так как фактически расчеты были сделаны по правильной формуле.

Из таблицы следует, что константа Морриса k_1k_w будет возрастать на 20—30% в каждом отдельном опыте и еще значительно больше, если сопоставить между собою различные опыты (особенно 11 и 13).

У нас нет никаких оснований допускать, чтобы в наших опытах могли быть столь значительные ошибки при определении m, что можно было бы считать k_1k_w постоянным, а m убывающим. (Исключение представляет опыт 16, но он как раз менее всех точен.)

Мы считаем достаточно обоснованным прежнее представление, что в кислых растворах реакция гидролиза хлора вызывается прямым действием воды.

Ввиду того что водород может отделиться от переходного комплекса только в форме гидроксоний-иона, в реакции гидролиза хлора должны участвовать 2 молекулы воды. Переходный комплекс можно поэтому представить в такой форме [4]:



Через этот комплекс должна проходить, понятно, и обратная гидролизу реакция образования хлора из хлорноватистой и соляной кислот.

В заключение мы выражаем признательность проф. Я. К. Сыркину и проф. А. И. Бродскому за участие в обсуждении некоторых физико-химических вопросов нашей темы.

Выводы

1. Разобрана гипотеза Морриса, согласно которой гидролиз хлора даже в кислой среде идет при участии гидроксил-иона, и показано, что эта гипотеза противоречит кинетическим данным.

2. Подтверждено представление, что реакция гидролиза состоит в непосредственном взаимодействии молекул хлора с молекулами воды.

3. Путь гидролиза через гидроксил-ион определяет скорость реакции только в области более или менее высоких значений pH.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
4.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Morris, J. Am. Chem. Soc. 68, 1692, 1946; Trans. Farad. Soc. 31, 891, 1935.
2. Е. Шилов, С. Солодушенков, (а) Докл. АН СССР 2, 222, 1935; (в) Журн. физ. хим. 19, 405, 1945.
3. Я. Сыркин, Журн. физ. хим. 4, 642, 1933; M. G. Ewans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. 31, 891, 1935.
4. Е. Шилов, Н. Каняев, А. Отменникова, Журн. физ. хим. 8, 925, 1936.

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СВЯЗЬЮ

П. С. Шантарович и С. С. Медведев

Кинетика полимеризации 2-хлор-бутадиен-1-3, инициированная светом

Первое наблюдение полимеризации хлоропрена принадлежит Карозерсу и его ученикам [1]. Ими было обнаружено, что в зависимости от условий опыта могут быть получены различного вида полимеры, условно названные α-, μ- и ω-формой. Там же было найдено, что вызванная светом реакция не прекращается после его выключения. Авторы не сделали, однако, никаких количественных наблюдений.

Полимеризация хлоропрена под влиянием света изучалась Мельвилем и Болландом [2] в газовой фазе. В своей работе авторы сообщают, что после выключения света реакция тотчас прекращается, если период облучения не достаточно велик; при больших экспозициях наблюдается заметная темновая реакция, протекающая на твердом полимере. На основании своих наблюдений авторы делают мало правдоподобное заключение, что световая и темновая реакции осуществляются активными центрами двух различных типов — различной «жизнеспособности», и поэтому «если реакция протекает через «долгоживущий» активный центр, то в зависимости от его жизнеспособности будет наблюдаться более или менее интенсивная реакция [3].

Исследованию полимеризации хлоропрена в массе под влиянием перекисных инициаторов посвящено несколько работ С. С. Медведева и его сотрудников [4—6]. В первой из этих работ было обнаружено, что реакция в течение значительного времени протекает с возрастающей скоростью, причем рост скорости сопровождается накоплением нерастворимой формы полимера. В дальнейших работах было показано, что рост скорости реакции связан с накоплением в полимеризующейся массе соединений типа свободных радикалов, которые могут быть обнаружены и количественно определены. Причина накопления радикалов, по мнению авторов, заключается в огромном увеличении вязкости системы; так как гибель радикалов происходит при их взаимодействии, то при больших значениях вязкости рекомбинация будет затруднена.

В той же работе был получен другой важный результат: между числом (n) радикалов и числом молей (x) заполимеризованного хлоропрена существует пропорциональная зависимость. Этот результат противоречит первому, так как вязкость, как функция количества образовавшегося полимера, растет экспоненциально, а n, как показывает опыт, линейно.

Настоящая работа представляет дальнейшее развитие исследования кинетики полимеризации диеновых углеводородов и ставит своей целью изучение вторичной, темновой реакции (при фотохимическом возбуждении полимеризации), считая, что именно в темновой полимеризации должны проявиться особенно четко все характерные черты процесса полимеризации веществ с сопряженной связью.

Метод исследования

Как установлено предварительными опытами, хлоропрен полимеризуется при облучении ультрафиолетовым светом. На рис. 1 показан спектр

излучения источника света — ртутно-кварцевой лампы (спектр A) и абсорбционный спектр хлоропрена (спектр B).

Облучение хлоропрена сплошным спектром лампы вызывает слишком быстрые и глубокие изменения в полимеризующейся массе, поэтому в опытах использована область $\lambda = 3130—3030$ Å, масса отфильтрована раствором 0,0005 моль/литр; слой K_2CrO_4 2 см. На рис. 1 спектр C показывает ширину выделенной области.

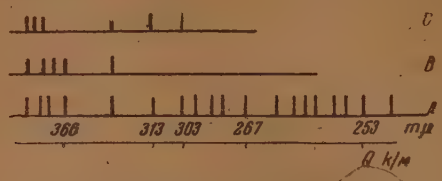


Рис. 1. Спектры: лампы (A), хлоропрена (B) (слоя $l = 1,5$ см)

Кинетика реакции снималась дилатометрическим методом, основанным на сокращении объема полимеризата. Для измерения абсолютных скоростей реакции необходимо знать соотношение между величиной объемной контракции и количеством заполимеризовавшегося мономера.

Из соотношения

$$\frac{V_m - V_n}{V_m} = \frac{\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_n}}{\frac{1}{d_m}} = 1 - \frac{d_m}{d_n},$$

где V_m — объем мономера, V_n — объем полимера, d_m и d_n — соответствующие плотности, находим, что полное изменение объема в конце процесса равно

$$V_\infty = (V_m - V_n) = V_m - \frac{d_m}{d_n} \cdot V_m.$$

Принимая для хлоропрена $\frac{d_m}{d_n} = 0,75$, получим

$$V_n = V_m - 0,75 V_m,$$

т. е. абсолютная величина объемной контракции равна $0,25\ V_0$ (V_0 — начальный объем жидкой фазы).

Заметим, что конечным продуктом реакции могут быть, в зависимости от условий опыта, α-, μ- или ω-полимеры. Однако разница в плотностях α-, μ- и ω-полимера составляет не более 2% и не выходит за пределы точности измерений; поэтому величина V_∞ для того и другого полимера принята одинаковой. Зная V_0, легко определить x (процент превращения) по изменению объема. Экспериментально установлена линейная зависимость между долей превращения x и ΔV. Для $V_0 = 3,5$ см³ и капилляра $d = 0,1$ см перемещение мениска на 0,1 см отвечает 0,09% полимеризации. Отсчет производился с точностью до 0,05 см.

Хлоропрен

Опыты с хлоропреном отличаются трудной воспроизводимостью наблюдений. Для получения воспроизводимых результатов был применен следующий метод очистки. После двухкратной разгонки продукт содержит еще примеси, удаление которых может быть осуществлено самой реакцией — для этого перед опытом исходный продукт подвергался облучению. После 8—10%-ного превращения незаполимеризовавшийся моно-

мер отгоняется в резервный сосуд. С очищенным таким образом хлоропреном и производились описываемые ниже опыты.

Предварительные опыты

1. Если обычный полихлоропрен, представляющий собой смесь α- и μ-форм, освободить откачкой от мономера и подвергнуть облучению, то подобная световая обработка не вызывает никаких видимых изменений в полимере. Но тот же полимер, предварительно пропитанный мономером (т. е. набухший), после 40—50-минутного облучения испытывает резкие изменения — прозрачная масса полимера постепенно мутнеет и затем полностью превращается в непрозрачную гранулированную форму — ω-полимер.

2. Если в мономер хлоропрена внести кусочек μ-полимера, то спустя некоторое время вся жидкость заполимеризуется в μ-полимер.

Рис. 2. Прибор для исследования полимеризации

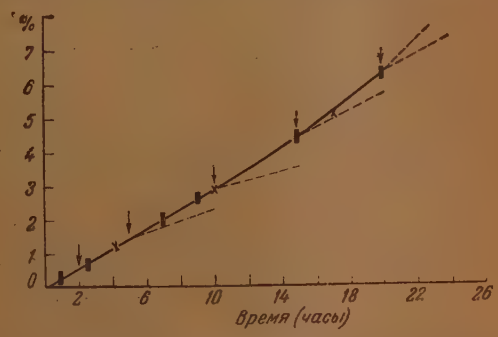


Рис. 3. Кинетика световой реакции полимеризации. Стрелками указан момент включения света и последующий ход реакций (полностью дан на рис. 4): $t = 20°C$; $\lambda = 300—310$ mμ

В том случае, когда в жидкий хлоропрен внесен ω-полимер, вся масса, и притом гораздо быстрее, чем в первом случае, превращается в ω-полимер.

3. Процесс ω-полимеризации характеризуется полным отсутствием объемной реакции (т. е. реакции в жидкой фазе) — процесс протекает внутри растущей массы ω-полимера. Отсутствие перехода реакции с твердого ω-полимера в объем жидкой фазы иллюстрируется следующим опытом (рис. 2).

Сосуд *A* с внесенной затравкой ω-полимера заполняется мономером. После того как значительная часть жидкости прореагирует, прервем опыт, перелив незаполимеризовавшуюся жидкость в сосуд *B*. В изолированном сосуде *B* при хранении в темноте при комнатной температуре в течение 15 дней никакой полимеризации не наблюдается. Процент превращения в сосуде

A	через	30	час.	составляет	100,0
B	»	200	»	»	0,00
B	»	300	»	»	0,00

Опыт, воспроизведенный таким же образом с μ-формой, показывает, что и в сосуде *A*, и в сосуде *B* жидкость полимеризуется практически с равной скоростью. Если незаполимеризовавшуюся жидкость из сосуда *A* переконденсировать в сосуд *B*, то в отогнанной жидкости реакция не возникает.

4. Полимеры хлоропрена при хранении в вакууме сохраняют свою активность (т. е. способность вызывать полимеризацию, поглощать ки-

слород, иод и т. д.) в течение долгого времени. Образцы, хранившиеся в течение 2000 час. в запаянных ампулах, сохранили способность ко всем указанным реакциям.

При обработке раствором иода активность полимеров быстро падает и может быть полностью уничтожена.

Кинетические измерения

На рис. 3 представлен ход световой реакции полимеризации хлоропрена в координатах процент превращения — время.

После короткого периода (~15 мин.) разгона устанавливается постоянная скорость полимеризации. Заметное ускорение процесса наступает только после продолжительного (8—10 час.) периода устойчивой скорости. Этот рост скорости сопровождается образованием на передней стенке сосуда уплотненной массы, быстро мутнеющей к 20 час. непрерывного облучения. Дальнейшее облучение из-за возникающей неоднородности условий освещения массы нецелесообразно.

Если свет выключить, то скорость реакции падает, но падение скорости протекает очень медленно, значительно медленнее, чем при полимеризации винилацетата в аналогичных условиях, и тем медленнее, чем больше время экспозиции ($t_э$). Кроме того, скорость реакции никогда не затухает полностью.

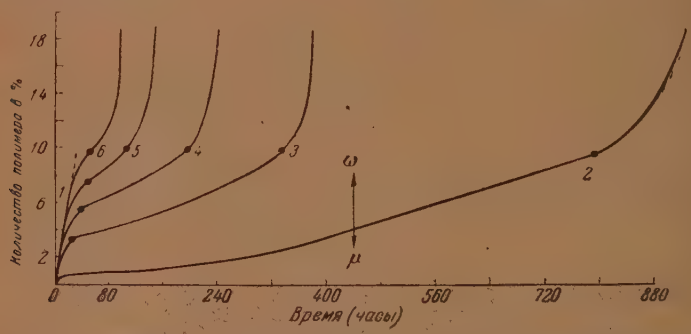


Рис. 4. Кинетика полимеризации хлоропрена после выключения света:

1 — световая реакция (рис. 3); *2* — после 2 час. облучения; *3* — после 5 час. облучения; *4* — после 10 час. облучения; *5* — после 15 час. облучения; *6* — после 20 час. облучения

В этих опытах была обнаружена весьма своеобразная кинетика темновой полимеризации.

Результаты наблюдений сведены в табл. 1 и графически изображены на рис. 4 в координатах процент превращения — время.

При рассмотрении полученных кривых можно заметить следующие характерные черты процесса:

1. После того как скорость, затухая, достигнет своего минимального значения, процесс переходит в стадию медленного развития, сопровождающегося постепенным нарастанием скорости. Величина этого периода зависит от продолжительности световой подготовки полимеризата.

2. Всегда, когда степень превращения достигнет некоторого критического значения, отвечающего ~ 10% полимеризации, скорость реакции начинает быстро возрастать.

Конечным продуктом полимеризации, изображаемой кривыми *3*, *4*, *5* и *6*, является ω-полимер.

3. Совершенно отлична как по характеру, так и по своему конечному продукту кинетика полимеризации при световой подготовке менее пяти часов. Кривая *2* рис. 4 представляет ход реакции при 2-часовом об-

Таблица 1

Кинетика темновой полимеризации хлоропрена

$t = 20°C$; $V = 2,7$ см³ (2,55 г)

Время облучения	Прореагировало x						Скорость %/час				
	5	10	15	20	2		2	5	10	15	20
Время реакции	%	%	%	%	время реакции	%	%/ч.	%/ч.	%/ч.	%/ч.	%/ч.
2	0,35	—	—	—	2	0,35	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280
4	1,00	—	—	—	4	0,46	0,140	0,280	0,280	0,280	0,280
5	1,50	—	—	—	6	0,53	0,060	0,280	0,280	0,280	0,280
7	1,70	1,90	—	—	8	0,56	0,040	0,185	0,280	0,280	0,280
10	2,12	2,80	—	—	10	0,58	0,035	0,070	0,280	0,280	0,280
12	2,40	3,15	—	—	17	0,70	0,022	0,050	0,175	0,280	0,280
15	2,68	3,60	4,40	—	40	0,81	0,014	0,035	0,100	0,290	0,280
17	2,83	3,90	4,90	5,30	80	0,97	0,0060	0,027	0,075	0,176	0,300
20	3,00	4,23	5,25	6,15	177	1,33	0,0068	0,025	0,050	0,140	0,310
22	3,10	4,40	5,60	6,50	275	2,00	0,0088	0,020	0,042	0,115	0,225
26	3,30	4,71	5,92	7,20	377	3,10	0,0095	0,013	0,032	0,084	0,150
28	3,35	4,85	6,30	7,50	475	4,65	0,0110	0,013	0,027	0,065	0,130
32	3,37	5,12	6,60	8,00	580	6,35	0,016	0,013	0,020	0,053	0,105
36	3,41	5,33	6,76	8,50	680	7,90	0,018	0,014	0,020	0,043	0,084
45	3,55	5,55	7,30	9,20	775	9,35	0,018	—	—	0,030	0,060
48	3,60	5,61	7,45	9,40	800	9,78	0,020	0,014	0,021	0,025	0,057
55				9,70	810	10,0	0,025	—	—	—	0,052
60	3,70	5,68	7,90	10,0	830	10,60	0,033	—	0,021	0,027	0,057
65				10,35	840	11,00	0,039	—	—	—	0,067
70				10,80	850	11,45	0,045	—	—	—	0,080
80	4,05	6,40	8,70	11,60	860	12,00	0,062	0,015	0,022	0,33	0,125
90				13,10	870	12,70	0,070	—	—	—	0,200
95				15,00				—	—	—	
100	4,40	6,80	9,50	17,90	890	14,40	0,097				0,390
107			9,85		900	15,50	0,115	0,015	0,023	0,045	0,045
115			10,50		910	16,40	0,130	—	—	0,052	
120	4,70	7,32	10,90		920	17,90	0,155	—	—	0,070	
130			12,00		930	20,50	0,200	0,017	0,024	0,085	
140			14,00					—	—	0,140	
150			15,00					—	—	0,280	
160	5,35	8,50						—	—	0,387	
180		9,13						0,018	0,032		
195		9,80							0,040		
200		10,10							0,052		
210		10,75							0,060		
220	5,50	11,90							0,082		
230		14,00									
240		18,30						0,019	0,145		
280	8,00								0,275		
310	8,800							0,275	0,925		
335	9,70							0,035			
340	10,0							0,050			
350	10,69							0,057			
365	11,70							0,080			
370	13,70							0,125			
380	19,10							0,250			

лучении. Конечным продуктом в этом случае является не ω-полимер, а прозрачный, эластичный μ-полимер. Но и здесь, когда степень полимеризации достигнет того же критического значения — 10%, скорость быстро, но медленнее, чем в первом случае, растет.

Следовательно, в зависимости от условий опыта могут быть получены все виды полимеров хлоропрена в отдельности или последовательно превращены в конечный продукт ω-полимер.

При внимательном изучении кривых *3*, *4*, *5* и *6* нетрудно притти еще и к другому, весьма важному результату: кривые *4*, *5* и *6* полностью совмещаются с кривой *3* при перемещении параллельно самим себе по оси времени. Точность совпадения кривых показана на рис. 5. Совершенно аналогичная картина может быть получена и для $t_э < 5$ час.

Механизм полимеризации

Результатом взаимодействия кванта света с молекулой мономера является возникновение возбужденной частицы. Однако, как показал Багдасарьян [7], не все частицы, поглотившие квант света, активны в смысле полимеризации. Молекула, способная реагировать, образуется, повидимому, в результате какого-то мономолекулярного превращения, которым может быть или предиссоциация с образованием радикалов или атомов, или переход в триплетное состояние.

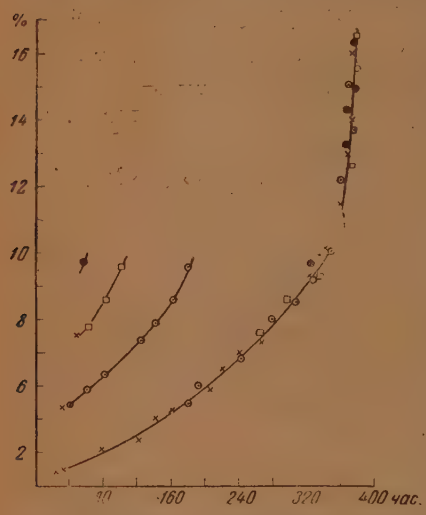


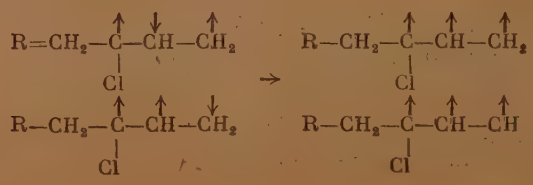
Рис. 5. Точность совмещения кривых полимеризаций:
Облучение: × — 5 час.; ○ — 10 час.; □ — 15 час.; ● — 20 час.

В последнем случае устойчивый активный центр-радикал, в котором свободные электроны локализованы на концах цепи, появляется, очевидно, только во вторичном акте взаимодействия возбужденной частицы (в триплетном состоянии) с молекулой мономера.

В результате последовательного присоединения мономерных молекул к растущей частице-радикалу возникает цепь реакций, ведущая в конечном итоге к образованию линейной полимерной частицы, система которых и представляет растворимую форму, условно названную α-полимером.

Такой полимер — α-форма — замечателен тем, что содержит в структуре своей цепи ненасыщенные двойные связи, которые, так же как и в исходном мономере, могут быть активированы или светом или за счет энергии реакции.

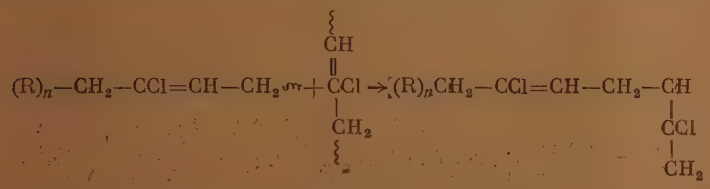
Каждый элементарный акт роста цепи сопровождается положительным тепловым эффектом $E + Q = 25—30$ ккал. Эта энергия в первый момент сосредоточена в месте возникновения связи C — C, но иногда может оказаться локализованной в области соседней двойной связи. Энергия перехода изолированной двойной связи в возбужденное триплетное состояние оценивается в 34 ккал [8], а для сопряженной связи эта энергия снижается до 21 ккал. Оценить энергию возбуждения радикала $R — CH_2 — CCl = CH — CH_2$ в триплетное состояние представляется сейчас трудной задачей, но несомненно, что этот переход, выражаемый схемой



связан с меньшей энергией, чем энергия, освобождающаяся при элементарном акте роста цепи. Переход электронов из основного синглетного состояния в метастабильное триплетное состояние с параллельными спинами обоих электронов становится весьма вероятным в магнитном поле радикалов.

Возникновение нового активного центра (боковой цепи) за счет возбужденной двойной связи полимерной молекулы связано не только с кинетическим эффектом, но и с изменением молекулярной структуры полимерной частицы. Новый активный центр (развивающаяся боковая цепь) не является свободным и независимым в своем поведении от основной цепи, но связан с ней. Эти вторичные цепи имеют ту же вероятность разветвления, возникают третичные боковые цепи и т. д.

В своем развитии полимерная молекула может достигнуть огромных размеров и приобретает сетчатую структуру. Каждая из таких молекул в своем развитии с неизбежностью сталкивается с себе подобной, сращиваясь за счет реакции отдельных сегментов макромолекулы по схеме



Результатом такого взаимодействия является макромолекулярная система с сетчатой структурой. В различных точках такой сетки могут быть расположены активные центры — ненасыщенные концы реакционных цепей. В силу «жесткости» структуры рекомбинация центров будет затруднена.

Таким образом, по мере развития процесса, т. е. по мере развития полимерной сетки, скорость рекомбинации (т. е. обрыв цепей) падает и при некоторой критической глубине превращения ($x_{кр}$), равной $\sim 10\%$ полимеризации, будет близка к нулю. Этот процесс развития макромолекулярной полимерной сетки, ведущий к возникновению μ-полимера, схематически изображенный на рис. 6, сопровождается ростом скорости за счет разветвления цепей и уменьшения скорости обрыва. Из определений содержания радикалов методом титрования [6] можно оценить, правда, весьма приближенно, среднюю длину цепи l между двумя соседними узлами сетки μ-полимера.

Рис. 6. Схематическое изображение развития пространственной структуры μ-полимера

Если n_1 — количество полимера, выраженное в молекулах мономера, а n_2 — количество атомов иода, ушедшее на титрование, то отношение n_1/n_2 характеризует длину цепи, т. е. число элементарных актов между двумя соседними разветвлениями. Для различных степеней превращения, превышающих $x_{кр}$, величина l оказывается постоянной и равной 130—135 как при фотохимическом, так и при перекисном возбуждении полимеризации.

Таким образом, кинетические, а вместе с ними и структурные разветвления приводят к образованию пространственной полимерной сетки, распределенной в массе полимеризующегося вещества, построенной из ненасыщенных цепочек, связанных друг с другом прочными химическими связями, и представляющей собой так называемый μ-полимер.

Выше непосредственным опытом было показано, что μ-полимер может быть легко и необратимо превращен в ω-полимер. Такое превращение связано, очевидно, с возникновением под влиянием света новых активных центров за счет двойных связей сетки μ-полимера, но тогда здесь следует ожидать более высокой степени взаимосвязанности цепей, что и иллюстрируется практически полным отсутствием способности ω-формы к набуханию.

Следовательно, ω-полимеризацию в соответствии с приведенными выше результатами (опыты 2, 3) надо представлять себе, как совершенно самостоятельный процесс, зарождающийся внутри μ-полимера, на его структуре и протекающий своим, не зависящим от объемных процессов путем.

При описании экспериментальных наблюдений было показано, что при малых $t_э < 5$ час. образуется μ-полимер. Период медленной реакции (с момента выключения света до разгона скорости при $x_{кр}$) связан, очевидно, с процессом формирования сетки полимера, и поэтому чем больше $t_э$, тем меньше должен быть период медленной реакции. Как будет показано ниже, опыт подтверждает этот вывод.

Роль света сводится здесь не только к инициированию реакции в полимеризате, но и к возбуждению при $t_э > 5$ час. новой реакции (ω-полимеризации), накладывающейся на процесс μ-полимеризации и маскирующей ее кинетику.

Скорость полимеризации

Дифференцируя кинетические кривые процент превращения — время (рис. 7) и исключая время, можно получить зависимость скорости полимеризации от доли прореагировавшего вещества. На рис. 7 приведены

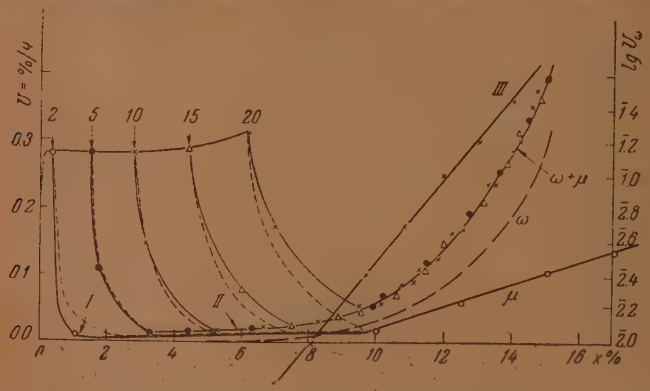


Рис. 7. Скорость темновой реакции для различных (2, 5, 10, 15 и 20 час.) периодов облучения:

I — μ-полимеризация; *II* — $\mu+\omega$-полимеризация; *III* — логарифмическая трансформация кривой ω, построенная для выяснения закона $V_\omega = f(x)$

полученные таким способом кривые зависимости скорости полимеризации ($^0/_0$/час) от x — количества образовавшегося полимера для пяти различных периодов облучения: $t_э = 2, 5, 10, 15$ и 20 час.

Нижняя сплошная кривая *1* изображает скорость μ-полимеризации. Начиная с точки минимума, скорость очень медленно растет до критического значения $x_{кр} = 10^0/_0$ (период формирования сетки), а затем развивается с постоянным ускорением, определяемым наклоном прямой μ.

Очевидно, что для любого значения $t_э < 5$ час., т. е. когда в полимеризующейся массе протекает только процесс μ-полимеризации, минимальная скорость определится соответствующей точкой на кривой *I*. Для $t_э = 5$ час., т. е. когда μ-полимеризация сопровождается уже, хотя и в

незначительной степени, процессом ω-образования, минимальная скорость практически равна скорости μ-процесса в точке, отвечающей 3,25% превращения, но дальше, с ростом $t_э$, скорость протекает по кривой *II*, лежащей выше кривой *I* на величину скорости ω-полимеризации, протекающей одновременно с μ-полимеризацией и независимо от нее. Начиная с точек минимальных скоростей, все кривые ($t_э$ = 10, 15 и 20 час.) полностью совпадают с кривой $t_э$ = 5 час. Этот результат иллюстрировался выше на рис. 5.

Следовательно, кривая *II* (и все кривые рис. 5) представляет собой сумму скоростей μ- и ω-полимеризации. Разность $V_{II} - V_I$ дает зависимость скорости ω-полимеризации от x и изображается на рис. 7 пунктирной кривой ω.

На основании изложенных здесь фактов и соображений и принимая для обрыва цепей единственно реальную возможность — рекомбинацию, изменение числа активных центров (растущих цепей-радикалов) во времени может быть выражено уравнением (для $t_э < 5$ час.)

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_1 n - k_2 n^2. \qquad (1)$$

Решение этого уравнения дано Н. Семеновым в его монографии «Цепные реакции». Там же показано, что в том случае, когда k_1 и k_2 по ходу процесса меняются одинаково, скорость будет оставаться постоянной, $V = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$, вплоть до полного превращения. Как видно из графика скорости световой реакции, это условие выполняется лишь в начальных стадиях процесса, т. е. когда система сохраняет еще состояние полной однородности. С ростом x (начиная с 4%) найденная зависимость уже не выполняется, что связано, разумеется, с той спецификой реакции, о которой говорилось выше.

Если свет выключить, то с этого момента $n_0 = 0$ и скорость реакции будет падать, но в нашем случае это падение скорости протекает медленно и тем медленнее, чем больше $t_э$.

Начиная с момента выключения света, изменение n со временем выразится уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k_1 n - k_2 n^2. \qquad (2)$$

Для описания зависимости скорости реакции от x для начальных стадий интегрируем уравнение (2), полагая k_1 и k_2 постоянными. Так как

$$V = \frac{dx}{dt} = Kn, \qquad (3)$$

то, разделив (2) на (3), получим

$$\frac{dn}{dx} = \frac{k_1}{K} - \frac{k_2}{K} \cdot n. \qquad (4)$$

Преобразуем теперь уравнение (4) на основании следующих соображений. Так как изменение скорости связано с соответствующим изменением числа активных центров, т. е. $dV = Kdn$, или $dn = \frac{dV}{K}$, то $\frac{dV}{Kdx} = \frac{k_1}{K} - \frac{k_2}{k^2} \cdot V$, откуда

$$\frac{dV}{dx} = k_1 - bV, \qquad (5)$$

где

$$b = \frac{k_2}{K}.$$

Интегрируя уравнение (5) при условии $V = V_0$, когда $x = x_0$, где x_0 — количество полимера, образовавшегося к моменту выключения света, а V_0 — отвечающая этому моменту скорость, получаем для скорости в начальной стадии полимеризации уравнение

$$V = A\left[1 - e^{-b(x-x_0)}\right] + V_0 e^{-b(x-x_0)}, \tag{6}$$

где

$$A = \frac{k_1}{b}.$$

Из найденного выражения следует, что уже при сравнительно небольших значениях $x - x_0$ скорость быстро падает, стремясь к постоянной величине A, определяемой равновесным значением $n = \frac{k_1}{k_2}$, которое должно сохраняться вплоть до полного превращения. Если принять для A найденную опытом величину минимальной скорости, равную 0,006, то в уравнении (6) остается одна неизвестная константа b, которую легко отыскать. Для $A = 0{,}006$ $b = 4{,}5$, и из соотношения $A = \frac{k_1}{b}$ находим для константы k_1 значение 0,027 час$^{-1}$.

Легко показать, что уравнение (6) удовлетворительно передает результаты наблюдений до $x = 2{,}5\%$ превращения и, следовательно, в ранней стадии реакции образующийся полимер еще не оказывает заметного влияния на кинетику процесса, но дальше дело меняется. Начиная с $x = 2{,}5\%$ превращения, скорость растет. Этот рост скорости вызывается (в соответствии с развитыми выше представлениями) непостоянством величины k_2. Поэтому формула (6) пригодна в качестве первого приближения лишь для начальной стадии. Для полного описания реакции необходимо сделать предположения о том, как меняется k_2 от количества образовавшегося полимера.

Предположение, что k_2 меняется обратно пропорционально количеству образовавшегося полимера, т. е.

$$\frac{dV}{dx} = k_1 - b \cdot \frac{V}{x_0 + x},$$

приводит к следующему выражению для скорости μ-полимеризации:

$$V = c(x_0 + x) + \frac{V_0 - cx_0}{(x_0 + x)^b} \cdot x_0^b, \tag{7}$$

где x_0 и V_0 имеют значения, указанные выше, а $c = \frac{k_1}{b+1}$ и $b = \frac{k_0}{K}$.

Расчет по формуле (7) приводит к неудовлетворительному результату. С ростом $(x_0 + x)$ второй член выражения (7) быстро убывает и, начиная с $x_0 + x_2 = 1{,}5\%$, скорость реакции описывается членом с $(x_0 + x_2)$, т. е. скорость растет линейно, начиная с ранних стадий превращения, что противоречит опыту.

Исходя из вида кинетики медленной реакции до критической точки $x_{кр}$, полагаем, что скорость обрыва реакционных цепей связана с x зависимостью $k_2 = \frac{k_0}{\sqrt{x_0 + x}}$, т. е. изменение n со временем будет выражаться уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k_1 n - k_0 \cdot \frac{n^2}{(x_0 + x)^{1/2}}; \tag{8}$$

и после соответствующего преобразования имеем

$$\frac{dV}{dx} = k_1 - b \cdot \frac{V}{(x_0 + x)^{1/2}}, \tag{9}$$

где

$$b = \frac{k_0}{K}.$$

Интегрируя выражение (9) в граничных условиях: $x=0$, когда $V=V_0$, находим

$$\ln \frac{1 - pV_0 x_0^{-1/2}}{1 - pV(x_0 + x)^{-1/2}} = 2b\varphi,$$

где

$$\varphi = \sqrt{x_0 + x} - \sqrt{x_0}.$$

Следовательно, выражение для скорости реакции до критической точки будет иметь вид

$$V = \left[\frac{k_1}{b}(1 - e^{-2b\varphi}) + \frac{V_0}{x_0^{1/2}} \cdot e^{-2b\varphi} \right] \sqrt{x_0 + x}. \tag{10}$$

Принимая для $A = \frac{k_1}{b}$ то же значение 0,006, находим $b=3{,}0$; следовательно, для скорости разветвляющего процесса $k_1 = 0{,}018$ час$^{-1}$.

На рис. 7 мелкими пунктирными линиями показано, как ложатся кривые, рассчитанные по уравнению (10). Из сравнения хода расчетных и опытных кривых видно, что положенная в основу вывода закона для темновой реакции μ-полимеризации зависимость скорости обрыва от x хорошо выполняется. Там, где процесс ω-полимеризации отсутствует или ничтожно мал, кривые (пунктирные — расчетные и сплошные — опытные) сливаются, и дальше процесс протекает по кривой I вплоть до $x_{кр}$. Более быстрый спад расчетной кривой (пунктирной) для больших значений $t_э$ объясняется тем, что падение опытной кривой как бы «тормозится» процессом ω-полимеризации, протекающим здесь уже с достаточно большой скоростью.

Медленная реакция, наоборот, ускоряется тем же ω-процессом, что и проявляется в переходе с кривой I на кривую II.

Уравнение (10), описывающее процесс μ-полимеризации, точнее процесс формирования сетки μ-полимера (т. е. до $x_{кр}$), непригодно для описания кинетики реакции в готовой, уже сформированной сетке.

Выше (опыт 4) было показано, что активность полимеров хлоропрена сохраняется в течение очень долгого времени, т. е. рекомбинация центров в готовой, сформированной сетке μ-полимера хлоропрена предотвращена и, следовательно, за $x_{кр}$ можно положить $k_2 = 0$ и тогда

$$\frac{dn}{dt} = k_1 n, \tag{11}$$

и так как $\frac{dx}{dt} = kn$, то $\frac{dn}{dx} = \frac{k_1}{k}$ и, как показано выше,

$$\frac{dV}{dx} = k_2. \tag{12}$$

Интегрируя уравнение (12), получим

$$V = k_1 x' + c,$$

где $x_1 = x - x_{кр}$. При $x_1 = 0$ $c = V_{кр}$, и следовательно, скорость за критической точкой будет равна

$$V' = V_{кр} + k_1 x'. \qquad (13)$$

Из наклона прямой μ находим $k_1 = 0{,}0176$, т. е. ту же величину, которую мы нашли раньше из расчета скорости для медленной реакции по уравнению (10). В табл. 2 приведены результаты расчета скорости полимеризации за $x_{кр}$ по уравнению (13).

Таблица 2

Расчет скорости после $x_{кр}$ по уравнению (13)

$V_{кр} = 0{,}023$; $x_{кр} = 10\%$

Часы	x^1 в %	Скорость	
		найден.	вычисл.
20	0,3	0,029	0,029
30	0,6	0,035	0,034
40	1,0	0,040	0,041
60	2,2	0,060	0,062
80	3,5	0,084	0,086
100	5,5	0,115	0,117
120	8,0	0,155	0,163
130	10,5	0,200	0,206

Скорость ω-полимеризации

Скорость процесса ω-полимеризации определена как разность брутто-скорости и скорости μ-полимеризации. Чтобы выяснить вид функции $V_\omega = f(x)$, перестроим кривую ω рис. 7 в координатах $\lg V_\omega$ и x. Полученный таким образом результат нанесен на том же чертеже. Точки очень хорошо укладываются на прямую, откуда следует, что между $\lg V_\omega$ и x существует прямолинейная связь, т. е. закон развития ω-полимеризации имеет вид

$$V_\omega = N \cdot 10^{\psi x} \quad \text{или} \quad V_\omega = N e^{\varphi_1 x}, \qquad (14)$$

где $\varphi = 2{,}3\,\psi$. Из наклона прямой $\lg V_\omega = \lg N + \psi x$ определяется абсолютное значение $\psi = 0{,}204$, а следовательно, $\psi_1 = 0{,}47$ час$^{-1}$.

Из зависимости скорости ω-полимеризации от x и выражения (14) находим $N = 2{,}7 \cdot 10^{-1}$, и окончательно

$$V_\omega = 2{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot e^{0{,}47\,x}. \qquad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что ω-полимеризация, т. е. возникновение активных центров за счет ненасыщенных связей μ-полимера, происходит уже в начале полимеризации.

Так оно и есть, однако вначале это приводит лишь к ускорению образования полимерной сетки μ-полимера. Процесс ω-полимеризации возникает на уже развившейся, почти сформированной структуре, где рекомбинация затруднена.

Если $t_э$ велики, то наряду с μ-полимеризацией протекает ω-полимеризация, и брутто-скорость будет выражаться следующими уравнениями:

до $x_{кр}$:

$$V_{br} = \left[\frac{k_1}{b}\left(1 - e^{-2b\varphi}\right) + \frac{V_0}{x_0^{1/2}}\, e^{-2b\varphi}\right]\sqrt{x_0 + x} + N e^{\varphi_1 x}, \qquad (16)$$

после $x_{кр}$:

$$V_{br} = V_{кр} + k_1 x' + N e^{\varphi_1 x}. \qquad (17)$$

В табл. 3 приведен расчет для брутто-скорости темновой полимеризации по формулам (16) и (17) и сопоставлен со скоростью, найденной в опыте.

Совпадение вычисленных скоростей полимеризации для брутто-процесса с наблюденными на опыте вполне удовлетворительно.

Выводы

1. Кинетика полимеризации хлоропрена складывается из двух существенно различных периодов: 1-й период — медленная реакция, сущность которой сводится к образованию активной полимерной структуры (сетки); скорость этой медленной реакции выражается уравнением (10); 2-й период — период истинной полимеризации, протекающей на активной форме полимера и описываемой простой зависимостью (13).

2. При больших $t_э$ параллельно μ-полимеризации протекает второй процесс ω-полимеризации; брутто-скорость определяется уравнениями (16) и (17). Вычисленные скорости полимеризации для брутто-процесса вполне удовлетворительно совпадают с опытными.

Таблица 3

Скорость темновой брутто-реакции полимеризации хлоропрена
$V = 2{,}7$ см³; $t = 20°$C

% полимеризации	Скорость до $x_{кр}$				Скорость после $x_{кр}$			
	μ	ω	$\varepsilon = \mu + \omega$		μ	ω	$\varepsilon = \mu + \omega$	
	(10)	(15)	(16)	опыт	(13)	(15)	(17)	опыт
5	0,012	0,003	0,015	0,014				
6	0,015	0,004	0,019	0,020				
7	0,016	0,007	0,023	0,024				
8	0,018	0,012	0,030	0,027				
9	0,019	0,020	0,039	0,036				
10					0,028	0,030	0,058	0,052
11					0,035	0,047	0,082	0,095
12					0,062	0,076	0,138	0,0127
13					0,084	0,122	0,206	0,207
14					0,091	0,195	0,286	0,295
15					0,110	0,310	0,420	0,400
16					0,125	0,495	0,620	0,630

3. Развитые в этой работе представления о механизме полимеризации относятся к хлоропрену. Однако эти представления могут быть распространены и на некоторые другие вещества — именно такие, в структуре молекулы которых содержится сопряженная связь.

Наблюдаемая картина кинетики полимеризации метилакрилата, метил-метакрилата и других подобных веществ хорошо напоминает поведение хлоропрена и укладывается в основные закономерности, найденные в этой работе.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Физико-химический институт им. Карпова
Москва

Поступила
13. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Caruthers a. Williams, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203. 1931.
2. Melvilla. Bolland, Öster. Chem. Zeit. **42**, 201, 1939.
3. Melvill, Trans. Rubber Industry **15**, 209, 1934 (обзор); Proc. Roy. Soc. **163**, 511, 1937; J. Am. Chem. Soc. 414, 1941.
4. Чиликина и Медведев, Acta Physico-chimica URSS, **11**, 751, 1939.
5. Чиликина и Медведев, Acta Physico-chimica URSS, **12**, 293, 1940.
6. Медведев, Корицкая и Алексеева, Журн. физ. хим. №№ 5—6, 391, 1943.
7. Багдасарьян, Журн. физ. хим. **18**, 294, 1944.
8. Сыркин и Дяткина, Изв. ОХН АН СССР, 1946.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

И. П. Сидоров и В. Д. Лившиц

Обзор современных кинетических работ по реакции синтеза аммиака позволяет считать, что вопрос о кинетике процесса при низких давлениях решен работой Темкина и Пыжева [1]. Кинетика же процесса при высоком давлении изучена еще не достаточно.

Выбор методики для изучения кинетики реакции синтеза оказывается весьма сложным, в особенности труден выбор конструкции колонки синтеза, обеспечивающей изотермичность процесса. Все описанные в литературе конструкции лабораторных колонок синтеза непригодны для точных кинетических исследований, так как ни одна из них не обеспечивает равномерного распределения температуры по всей длине катализаторного слоя, кроме того, измерение температуры производилось термопарами, помещенными в металлические чехлы, что искажало истинную картину течения процесса.

Так, Русов и Заболоцкий [2] применяли для термопар стальной чехол, Эммет и Каммер [3] — медный, Введенский [4] — тоже медный.

Поэтому для получения надежных кинетических данных чрезвычайно важно выбрать такую конструкцию колонки синтеза, которая обеспечивала бы равномерное распределение температуры по всей длине катализаторного слоя. Для изучения кинетики процесса синтеза аммиака в изотермических условиях была использована колонка конструкции И. П. Сидорова.

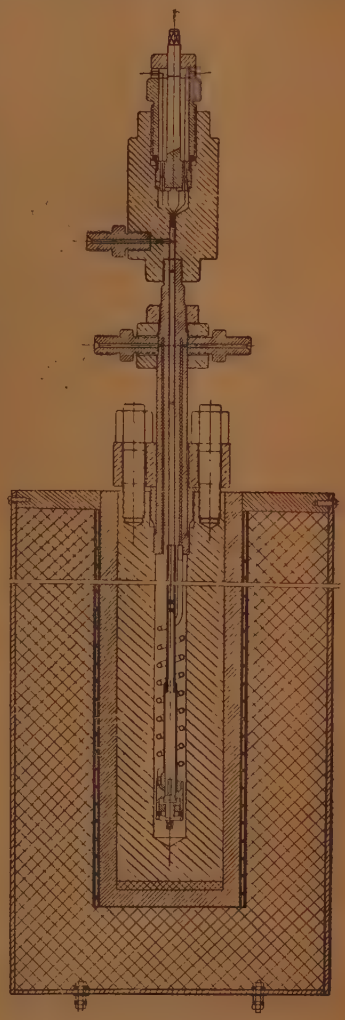


Рис. 1. Колонка синтеза

Описание установки

Колонка синтеза представляет собой сосуд из стали ЭЯ1Т, длиной 500 мм и диаметром 120 мм, с внутренним отверстием для катализаторной трубки диаметром 35 мм (рис. 1).

Катализаторная трубка с навитым на нее змеевиком также изготовлена из стали ЭЯ1Т (рис. 2) и в верхней части приварена к отводу верхней уплотняющей головки.

Через верхнюю головку колонны и специальное приспособление из эбонита в катализаторную трубку введены три Pt-PtRh термопары. Термопары не имеют чехлов и изолированы только фарфоровой соломкой. Холодные концы термопар пропущены через стальные конусы, вмонтированные в верхней головке колонны и служащие уплотнением этой части колонны. Конусы предварительно изолированы слюдой, и после установки термопар на заданной длине катализаторного слоя отверстия, через которые продеты термопары, запаяны оловом.

Катализатор засыпан снизу катализаторной трубки, которая затем уплотнена запорным конусом. После загрузки катализаторная трубка вставляется в стальной стакан с расплавленным оловом, которое должно покрывать всю катализаторную трубку до последнего витка змеевика, и затем катализаторную трубку опускают в колонку. После уплотнения колонку вставляют в электропечь.

Электропечь представляет собой медный блок с наружным электрообогревом из нихромовой проволоки — в виде двух обмоток. Одна обмотка служит для постоянного нагрева, другая предназначена для точной регулировки и включена в сеть через реле.

Температура регулировалась воздушным терморегулятором. Для создания необходимого воздушного объема для терморегулятора на медную болванку электропечи по специальной винтовой нарезке был уложен медный змеевик, соединенный с терморегулятором.

Температура измерялась голыми спаями термопар непосредственно в катализаторной зоне.

Для выяснения характера распределения температуры по длине катализаторной зоны горячий спай первой термопары помещался на входе газа в катализатор, вторая термопара находилась в средине катализаторной зоны, а третья — на выходе газа из катализатора.

Кинетические данные были получены с чистой азото-водородной смесью стехиометрического состава при давлении 300 атм и температурах 425—525° С, с интервалом в 25° С, и объемных скоростях 15 000, 30 000, 45 000 60 000, 90 000.

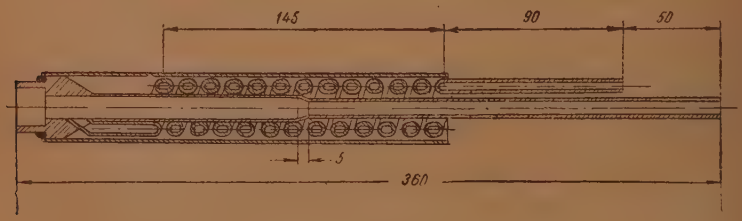


Рис. 2. Катализаторная трубка

Газовая смесь получалась крекированием аммиака. Азото-водородная смесь проходила очистку низкого давления, состоящую из пяти стеклянных, соединенных последовательно, поглотителей с насадкой из колец Рашига. Два из них заполнены 25%-ным раствором серной кислоты, третий—раствором плюмбита, а два последних — крепкой серной кислотой (уд. в. 1,84).

После очистки газовая смесь поступала в два газгольдера, из которых засасывалась и сжималась пятиступенчатым компрессором. Из компрессора газовая смесь через маслоотделитель поступала в очистку высокого давления (рис. 3), состоящую из четырех фильтров и одной форконтактной колонки. Первый по ходу газа фильтр заполнен активированным углем и силикагелем, второй и третий — плавленой щелочью, а четвертый— гигроскопической ватой.

Между первым и вторым фильтром помещена форконтактная колонка с алюмо-никелевым катализатором, работающая при 350—400° С. Газовая смесь из последнего фильтра очистки высокого давления через вентиль Гоффера поступала в стальной полый буфер а из буфера, также через вентиль Гоффера, — в колонку синтеза сначала по змеевику катализаторной трубки для подогрева до заданной температуры, а затем через слой катализатора.

Газовая смесь с образовавшимся аммиаком по обогреваемым трубке и вентилю Гоффера поступала либо на выхлоп, либо на анализ. Процентное содержание аммиака определялось в выходящем газе по нейтрализации 50 мл 0,1 N серной кислоты. Опыты велись с железным катализатором, промотированным окисью алюминия и окисью калия, полученным методом кислородной плавки.

Были проведены две серии опытов. В первом случае загружалось 7 мл катализатора без разбавления инертным материалом, а во втором — 2 мл катализатора, разбавленного 7 мл кварца такого же измельчения, как и катализатор. В обоих случаях снизу катализаторной трубки засыпались 2 мл кварца. В этом слое кварца находился горячий спай первой термопары. Никаких расхождений в показаниях температур по всей длине катализаторной зоны нами не было отмечено, следовательно, температура была постоянной.

Полученные данные по выходу аммиака приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Константы скорости были рассчитаны по уравнению Темкина и Пыжева:

$$k = P^{0.5} \sqrt{V_z (1+z)}\, I(z),$$

где z — молярная доля аммиака; P — давление; V_z — объемная скорость на выходе;

$$I_z = \int_0^z \frac{z(1-z)^{1,5}\, dz}{(1+z)^3 \left[L^2 (1-z)^4 - z^2\right]},$$

$$L = \frac{z_{\text{равн}}}{(1 - z_{\text{равн}})^2}.$$

Данные расчетов приведены в табл. 2.

Кажущаяся энергия активации рассчитана по уравнению

$$A = 4{,}57 \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1 T_1}{k_2 T_2}.$$

Для этого был отложен $\lg kT$ в зависимости от $1/T$.

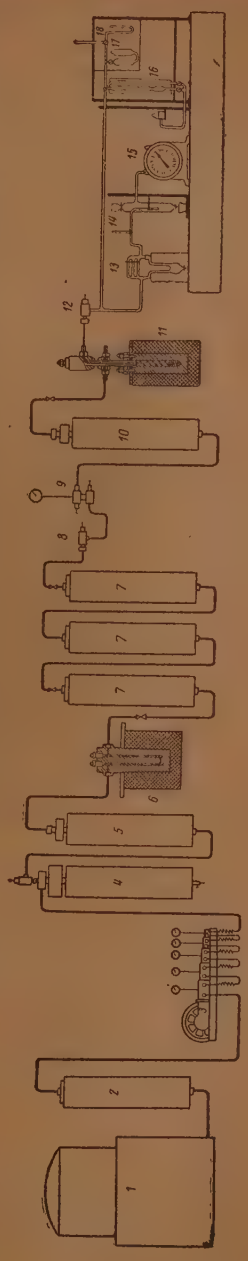


Рис. 3. Схема установки синтеза аммиака.

1 — газгольдер; 2 — осушитель; 3 — компрессор; 4 — маслоотделитель; 5 — фильтр высокого давления; 6 — форконтакт; 7 — фильтр высокого давления; 8 — запорный вентиль; 9 — регулирующий вентиль; 10 — буфер; 11 — колонка синтеза; 12 — регулционный вентиль; 13 — реометр; 14 — рейх; 15 — газовые часы; 16 — бюретка; 17 — поглотительный сосуд; 18 — ртутный манометр

Таблица 1

Зависимость содержания NH_3 в газовой смеси от температуры и объемной скорости при 300 атм

Объемная скорость V_z, час$^{-1}$	Объемный % NH_3 в газовой смеси при температурах (°C)				
	425	450	475	500	525
15 000	14,5	19,6	21,6	23,0	19,3
30 000	11,7	14,6	17,7	18,2	16,7
45 000	9,4	12,7	15,2	16,5	15,7
60 000	8,0	11,2	13,3	14,6	14,6
90 000	6,9	10,2	10,5	11,4	12,3
150 000	—	—	—	9,7	—

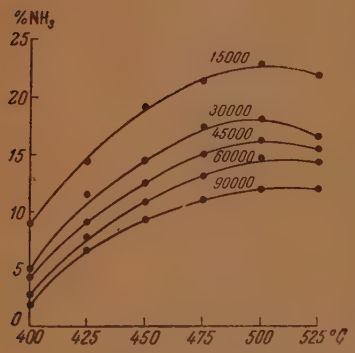


Рис. 4. Кривые зависимости активности катализатора от объемной скорости

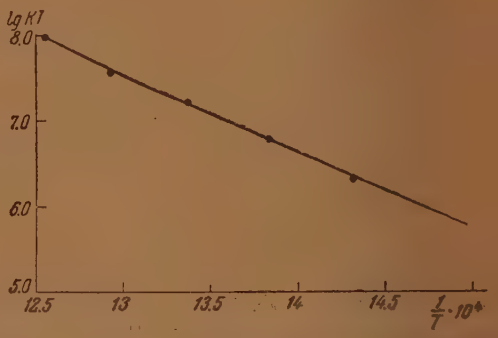


Рис. 5. График кажущейся энергии активации

Таблица 2

Зависимость констант скорости от температуры при 300 атм ($k \cdot 10^{-4}$)

Объемная скорость V_z час$^{-1}$	Константа скорости k при температурах (°C)				
	425	450	475	500	525
15 000	0,306	0,84	1,96	5,14	—
30 000	0,320	0,95	2,32	4,91	—
45 000	—	0,945	2,35	5,72	11,07
60 000	—	0,925	2,49	5,72	12,26
90 000	0,310	1,03	2,24	4,96	11,52
150 000	0,35	—	—	5,70	—
Ср. значение $k \cdot 10^{-4}$ . . .	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

Из наклона прямой на рис. 5 получаем $A = 42000$ кал, что хорошо согласуется с данными Темкина и Пыжева и других авторов.

Константа скорости для различных температур может быть вычислена по уравнению

$$k = \frac{B}{T} \cdot e^{-A/RT}.$$

Значение постоянной B, определяемое из наших данных, составляет $3{,}485 \cdot 10^{19}$.

Полученные нами в изотермических условиях данные подтверждают применимость уравнения Темкина и Пыжева для расчета скорости процесса при давлении 300 атм.

Выводы

1. Разработана конструкция лабораторной колонки для исследования экзотермических процессов при высоких давлениях в изотермических условиях.

2. Показана применимость уравнения кинетики синтеза аммиака Темкина и Пыжева при давлении 300 атм в интервале температур 425—525° С.

3. Рассчитанная кажущаяся энергия активации для железного дважды промотированного катализатора составляет 42 000 кал/м.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
26.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин и Пыжев, Журн. физ. хим. **13**, 851, 1939.
2. Русов и Заболоцкий, Бюллетень ГИА, февраль 1940.
3. Emmett a. Kummer, Ind. Eng. Chem. **35**, 674, 1943.
4. Введенский, Журн. прикл. хим. **19**, 1167, 1946.

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДВИЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКИХ СРЕД

А. Фрумкин и В. Левич

1. Общие основы теории

Вопрос о влиянии поверхностно-активных веществ на движение жидкости неоднократно обсуждался в литературе.

В настоящей работе мы остановимся на влиянии поверхностно-активных веществ на движение капель одной жидкости в другой.

Движение капель жидкости в жидкой среде было рассмотрено Рыбчинским [1] и Адамаром [2]. Эти авторы показали, что наличие жидкой границы раздела существенно изменяет характер распределения скоростей при стоксовом движении жидкости и заметно отражается на коэффициенте сопротивления при падении капли, который может оказаться в полтора раза меньшим, чем при падении твердого шарика.

Различие это связано с тем, что при движении твердого шарика тангенциальная слагающая скорости жидкости на его поверхности обращается в нуль, а при движении капли тангенциальная скорость на поверхности раздела остается непрерывной, так что движение внешней жидкости (среды) приводит к увлечению внутренней жидкости.

Выведенные Рыбчинским и Адамаром соотношения были подвергнуты проверке в ряде экспериментальных работ, в которых чаще всего изучалось падение ртутных капель или капель органических жидкостей в воде и водных растворах [3].

Эти исследования показали, что теоретические выражения для скоростей падения плохо согласуются с экспериментом. Обычно скорость падения капель оказывалась меньше теоретической и в ряде случаев совпадающей со скоростью падения твердых частиц (того же радиуса). В связи с этим Буссинеск [4] постулировал существование особой «поверхностной» вязкости в тонком слое на поверхности жидкостей.

Вопрос о справедливости воззрений Буссинеска будет разобран в конце настоящей статьи.

Представление о поверхностной вязкости чистой жидкости и жидкости, покрытой пленкой поверхностно-активных веществ, использовалось для интерпретации явлений, связанных с движением газовых пузырьков [5], гашением капиллярных волн [6] и др.

В работе В. Левича [7] было подробно рассмотрено влияние поверхностно-активных веществ на движение свободной поверхности жидкости в связи с эффектом гашения капиллярных волн. При этом было показано, что можно получить вполне удовлетворительное описание явления, не прибегая к представлению о поверхностной вязкости, но ограничиваясь учетом упругих свойств адсорбированной пленки на поверхности жидкости. Учет изменения граничных условий, связанного с этой упругостью, показывает, что в предельном случае достаточно упругой пленки тангенциальное движение на поверхности оказывается полностью погашенным. Это, в свою очередь, приводит к более интенсивному вихреобразованию в поверхностном слое жидкости и значительному возрастанию рассеиваемой энергии. Был рассмотрен также случай растворимых поверхностно-активных веществ и показано, что диффузионные процессы могут существенно уменьшать эффект гашения капиллярных волн. В работе был,

наконец, кратко разобран вопрос о влиянии адсорбционных пленок на движение газового пузырька в жидкости.

В настоящей работе мы рассмотрим влияние адсорбционных слоев на стационарное движение поверхности жидкости и в частности на движение жидких капель. При этом мы воспользуемся тесной аналогией, существующей между движением капель в присутствии поверхностно-активных веществ и движением ртутных капель в растворах электролитов, которое было разобрано в ряде наших работ [8], применив разработанную для этого случая технику расчета.

Предположим, что капля, например, ртути или воды падает в жидкой среде под действием поля тяжести. Те же рассуждения применимы и к подъему пузырька воздуха в жидкости. Если размер капли достаточно мал, так что число Рейнольдса $\mathrm{Re}=\frac{Ua}{\nu}$, где U — скорость падения, a — радиус капли и ν — кинематическая вязкость среды, достаточно мало по сравнению с единицей, движение жидкости внутри и вне капли описывается уравнениями гидродинамики в стоксовом приближении:

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{grad} p&=\mu\nabla^2\vec{V},\\ \operatorname{div}\vec{V}&=0;\end{aligned}\right\}\qquad(1)$$

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{grad} p'&=\mu'\nabla^2\vec{V}',\\ \operatorname{div}\vec{V}'&=0,\end{aligned}\right\}\qquad(2)$$

где p — давление, μ — вязкость, причем $\mu=\rho\nu$, где ρ — плотность жидкости и $\vec{V}$ — скорость жидкости; штрихованные величины относятся к внутренней жидкости (капле).

В дальнейшем удобно пользоваться системой координат, связанной с каплей. В этой системе капля в целом покоится, а жидкость движется по отношению к капле со скоростью U, равной по величине, но обратной по направлению по отношению к движению самой капли.

Учитывая симметрию задачи, удобно ввести сферические координаты r, θ, φ с началом в центре капли. Положительное направление оси z направлено по вертикали вниз. Общее решение уравнений (1) и (2) в сферических координатах может быть найдено в виде разложения по сферическим функциям. Если предположить, что форма капли остается неизменной (законность такого предположения будет обсуждена ниже), можно ограничиться первым членом этого разложения и написать решение в виде:

$$V_r=\left(\frac{b_1}{\mu r}+\frac{b_2}{r^3}+b_3\right)\cos\theta,$$

$$V_\theta=\left(-\frac{b_1}{2\mu r}-b_3+\frac{b_2}{2r^3}\right)\sin\theta,$$

$$V_\varphi=0,$$

$$p=b_0+\frac{b_1}{r^2}\cos\theta,$$

$$V'_r=\left(\frac{a_1r^2}{10\mu'}+a_2\right)\cos\theta;$$

$$V'_\theta=\left(-\frac{a_1r^2}{5\mu'}-a_2\right)\sin\theta,$$

$$V_\varphi=0,$$

$$p'=a_0+a_1r\cos\theta,$$

где a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2 и b_3 — неизвестные постоянные; значение их должно быть найдено с помощью граничных условий задачи.

Граничное условие вдали от капли (на бесконечности) в выбранной нами системе координат таково:

$$\left.\begin{aligned} V_r &= -U\cos\theta, \\ V_\theta &= U\sin\theta. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Граничные условия на поверхности раздела двух жидкостей состоят в непрерывности тангенциальной слагающей скорости и тангенциальной и нормальной слагающих тензора напряжений [9]; при этом нормальные слагающие скорости обеих жидкостей должны, очевидно, обращаться в нуль на поверхности капли.

Если поверхностное натяжение постоянно вдоль всей поверхности капли, то напряжения, существующие на границе раздела обеих жидкостей, сводятся исключительно к вязким напряжениям.

Если же поверхностное натяжение вдоль капли изменяется, то нужно учесть существование на поверхности капли тангенциальной силы, пропорциональной градиенту поверхностного натяжения:

$$F_t = -\operatorname{grad}\sigma = -\frac{1}{r}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}$$

(в сферических координатах), и нормальной силы

$$F_n = \frac{2\sigma}{a}$$

— лапласовского давления*.

Таким образом, граничные условия в общем виде могут быть написаны следующим образом:

$$p_{rr} = p'_{rr} + \frac{2\sigma}{a}, \tag{4}$$

$$p_{r\theta} = p'_{r\theta} + \frac{1}{r}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}, \tag{5}$$

где p_{rr} и $p_{r\theta}$ — соответственно нормальная и тангенциальная слагающая тензора напряжений.

Условия для скоростей:

$$V'_\theta = V_\theta, \tag{6}$$

$$V'_r = V_r = 0. \tag{7}$$

В нашей работе, посвященной движению ртутных частиц в растворах электролитов, было показано, что при падении капель в поле тяжести конвективный перенос ионов двойного слоя приводит к неравномерному распределению плотности их вдоль капли. Это, в свою очередь, ведет к переменному значению поверхностного натяжения и появлению соответствующих сил на границе раздела ртуть-раствор, существенно влияющих на движение капли. Ясно, что силы, вызванные неравномерным распределением зарядов вдоль капли, будут уменьшать конвективный перенос зарядов вдоль поверхности, т. е. будут приводить как бы к «отвердеванию» поверхности капли и к уменьшению скорости ее падения.

Существенную роль в ходе явления играет проводимость среды. Если проводимость велика, то неравномерное распределение зарядов, вызы-

* Лапласовское давление имеется и в случае постоянного поверхностного натяжения. Оно не играет, однако, никакой роли в движении сферической капли, поскольку давление в жидкости определено лишь с точностью до произвольной постоянной и имеет значение лишь изменение давления.

ваемое конвективным переносом их вдоль поверхности, выравнивается внешней проводимостью. Это уменьшает торможение поверхности ртути и при достаточно большом значении проводимости ртутная капля падает, как жидкая (по закону Адамара — Рыбчинского).

Совершенно аналогичные явления должны иметь место и в случае присутствия на поверхности капли поверхностно-активных молекул или ионов. При падении капли поверхностно-активные вещества, находящиеся на ее поверхности, сносятся течением жидкости к «кормовой» части капли. Скопление поверхностно-активных веществ на корме капли снижает поверхностное натяжение. Вдоль поверхности капли будут действовать силы, стремящиеся затормозить движение вдоль поверхности и тем самым предотвратить дальнейшее накопление поверхностно-активных веществ на одной части капли. Если поверхностно-активные вещества растворимы, то аналогия с зарядами будет дополняться возможностью выравнивания концентрации поверхностно-активных веществ на поверхности капли диффузионным током из среды, аналогичным току проводимости.

В количественной трактовке влияния поверхностно-активных веществ и зарядов двойного слоя на движение капель имеются, однако, существенные различия.

А именно, скорость подачи из раствора на поверхность, которая для зарядов определяется исключительно проводимостью среды, в рассматриваемом нами случае определяется, с одной стороны, быстротой подачи вещества из объема раствора к поверхности частицы конвективной диффузией, а с другой — скоростью самого адсорбционного процесса.

Наряду с описанным механизмом выравнивания концентрации через объем раствора, у трудно растворимых поверхностно-активных веществ может встретиться другой механизм выравнивания — путем диффузии по поверхности. Вопрос о поверхностной диффузии затрагивался уже нами ранее [8].

В дальнейшем мы рассмотрим в отдельности три возможных предельных случая:

1. Случай быстрой кинетики адсорбции, когда скорость подачи вещества к поверхности определяется быстротой его диффузии из объема.

2. Случай медленной кинетики адсорбции, когда скорость подачи вещества к поверхности определяется скоростью самого адсорбционного процесса.

3. Случай нерастворимых поверхностно-активных веществ.

В нашей трактовке мы будем исходить из предположения, согласно которому пограничное натяжение полностью определяется величиной адсорбированного количества Г. Возможно, что в некоторых случаях пограничное натяжение может изменяться при деформации поверхности и независимо от Г, например, если в поверхностном слое происходят ориентационные процессы с достаточно большим временем релаксации. Это повело бы к появлению дополнительных эффектов торможения, которые нами не учитываются. Хотя существование таких эффектов неоднократно обсуждалось в литературе, опытные данные, относящиеся к этому вопросу, не могут пока служить основой для построения количественной теории. Задача настоящей работы — разобрать, какого рода эффекты торможения нужно ожидать, не прибегая к таким дополнительным предположениям.

Чтобы формулировать последнее граничное условие на поверхности капли, рассмотрим падающую каплю, на поверхности которой адсорбировано некоторое поверхностно-активное вещество с равновесным количеством Γ_0 на единицу поверхности.

Тангенциальное движение поверхности капли, происходящее со скоростью V_{tg}, различной на разных расстояниях от экватора капли, увлекает поверхностно-активное вещество и сносит его в кормовую часть капли. Количество вещества, адсорбированного на единице поверхности

в различных частях капли, оказывается различным и отличным от равновесного количества Γ_0. В дальнейшем мы будем считать отклонения от Γ_0 малыми, так что количество адсорбированного вещества на единице поверхности можно записать в виде

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma', \tag{8}$$

где Γ' — малая поправка к Γ_0.

Изменение адсорбированного количества вещества на единицу поверхности должно удовлетворять балансу вещества на поверхности капли:

$$j_n = \mathrm{div}_S (\Gamma \vec{V}_{tg}), \tag{9}$$

где div_S — поверхностная дивергенция потока вещества $\Gamma\vec{V}_{tg}$, переносимого вдоль поверхности капли тангенциальной скоростью $\vec{V}_{tg}$, а j_n — количество вещества, уходящего в объем ($j_n < 0$) или приходящего ($j_n > 0$) на единицу поверхности капли из объема раствора. Подобное граничное условие использовалось в работе В. Левича, посвященной гашению капиллярных волн [7], а также в нашей работе по ртутным каплям [8]. Уравнение (9) применимо только в том случае,—рассмотрением которого мы и ограничимся,—когда адсорбированное вещество растворимо во внешней среде, но не в жидкости, из которой состоит капля.

Подставляя выражение (8) для Γ и считая скорость движения малой, можно преобразовать выражение для поверхностной дивергенции в правой части (9) следующим образом:

$$\mathrm{div}_S (\Gamma \vec{V}_{tg}) \simeq \mathrm{div}_S (\Gamma_0 + \Gamma') \vec{V}_{tg} \simeq \Gamma_0 \, \mathrm{div}_S \vec{V}_{tg},$$

с точностью до малых первого порядка. Величина Γ_0 вынесена за знак дивергенции, как постоянная вдоль капли. Таким образом,

$$j_n = \Gamma_0 \, \mathrm{div}_S \vec{V}_{tg}. \tag{10}$$

В дальнейшем необходимо рассмотреть раздельно случаи быстрой и медленной кинетики адсорбции.

2. Скорость подачи вещества определяется диффузией

При быстрой кинетике адсорбции равновесие между адсорбированным слоем молекул и объемом раствора вблизи поверхности устанавливается мгновенно и кинетика всего процесса подачи вещества определяется диффузией. Концентрация объемного раствора вблизи поверхности имеет значение c, равновесное с Γ, но, вообще говоря, отличное от значения ее в толще раствора c_0. Величина c_0 отвечает, очевидно, равновесной концентрации Γ_0 на поверхности.

Вследствие этого возникает поток поверхностно-активного вещества между раствором, прилегающим к капле, и его толщей. Плотность потока может быть, очевидно, представлена в виде:

$$j_n = D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a},$$

где D — коэффициент диффузии поверхностно-активных молекул, производная берется на самой поверхности капли.

Поэтому граничное условие (9) в случае быстрой кинетики имеет вид:

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a} = \Gamma_0 \, \mathrm{div}_S \vec{V}_{tg}. \tag{10'}$$

Для нахождения общего решения уравнений гидродинамики с граничными условиями (3) — (7) и (10') необходимо также найти распределение объемной концентрации. Последнее определяется уравнением конвективной диффузии

$$(\vec{V}\,\mathrm{grad})\,c = D\,\nabla^2 c. \tag{11}$$

Решение совокупности уравнений гидродинамики и конвективного переноса с соответствующими граничными условиями представляет весьма серьезные математические трудности. Эти трудности аналогичны тем, которые встречаются при исследовании движения неидеально-поляризуемой ртутной капли, и обсуждались нами в других работах [8].

Именно, совокупность уравнений (1) — (2) и (11) не допускает решений, зависящих от угла θ, в виде первой шаровой функции и ее производной (т. е. как $\cos\theta$ и $\sin\theta$). Значит, форма капли неизбежно должна отклоняться от сферической. Поэтому метод решения, развитый нами для случая идеально-поляризуемых ртутных капель, не может быть строго применен для решения данной задачи и в дальнейшем мы ограничимся полуколичественным ее решением.

Для получения приближенного выражения для скорости движения капли предположим, что изменение поверхностного натяжения вдоль капли мало по сравнению с его абсолютным значением, так что отклонением формы капли от сферической можно пренебречь. Предположим, далее, что зависимостью диффузионного тока от угла θ можно пренебречь, заменив в (10') истинное значение тока его средним значением по капле.

Величина среднего значения плотности тока $\overline{j}_n$ может быть представлена, таким образом, в виде

$$\overline{j}_n = D\,\frac{\Delta c}{\delta},$$

где Δc — разность концентрации между серединой раствора и точкой вблизи поверхности и δ — средняя толщина диффузионного слоя; значение величины δ для различных режимов движения капли будет обсуждено ниже.

Считая форму капли неизменной, представим тангенциальную слагающую скорости на поверхности в виде $V_0 \sin\theta$ (ср. [8]), где V_0 — значение скорости на экваторе капли,—неизвестная пока постоянная, подлежащая в дальнейшем определению. Тогда

$$\mathrm{div}_S\left(\vec{V}_{\mathrm{tg}}\right) = \frac{1}{a\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(V_\theta \sin\theta\right) = \frac{2V_0\cos\theta}{a}. \tag{12}$$

Подставляя это значение дивергенции и значение $\overline{j}_n$ в граничное условие (11), получим

$$\frac{D\,\Delta c}{\delta} = \frac{2V_0\cos\theta}{a}\,\Gamma_0.$$

Положив, далее,

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial\Gamma}\,\Delta\Gamma = -\frac{\partial c}{\partial\Gamma}\,(\Gamma - \Gamma_0) = -\frac{\partial c}{\partial\Gamma}\cdot\Gamma',$$

находим выражение для распределения количества адсорбированных молекул вдоль поверхности:

$$\Gamma' = -\frac{\delta}{D}\,\frac{2V_0\,\Gamma_0}{a\,\dfrac{\partial c}{\partial\Gamma}}\cos\theta. \tag{13}$$

Из приближенной зависимости Γ' от угла θ можно найти распределение поверхностного натяжения вдоль поверхности капли:

$$\sigma=\int\limits_{\pi/2}^{\theta}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}d\theta+\sigma_{\pi/2}=\int\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta+\sigma_{\pi/2}=\sigma_{\pi/2}-2\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\Gamma_0V_0\delta\cos\theta}{a\frac{\partial c}{\partial\Gamma}D}=$$

$$=\sigma_{\pi/2}-2\frac{\partial\sigma}{\partial c}\frac{\Gamma_0V_0\delta\cos\theta}{aD}, \tag{14}$$

где $\sigma_{\pi/2}$ — поверхностное натяжение на экваторе капли.

Зная зависимость поверхностного натяжения от угла θ, можно перейти к формулировке граничных условий и определению постоянных b_1, b_2, b_3, a_1 и a_2 в выражениях для компонент скорости, скорости падения капли U и введенной нами константы V_0 в выражении для тангенциальной компоненты скорости на поверхности капли (всего семь постоянных).

Выписывая все граничные условия, имеем

$$\left.\begin{aligned} b_3\cos\theta&=-U\cos\theta\\ -b_3\sin\theta&=U\sin\theta\end{aligned}\right\}\quad\text{при } r\to\infty. \tag{15}$$

Граничные условия при $r=0$:

$$V_r=\frac{b_1}{\mu a}+b_3+\frac{b_2}{a^3}=0, \tag{16}$$

$$V'_r=\frac{a_1a^2}{10\mu'}+a_2=0; \tag{17}$$

$$V_\theta=\frac{b_2}{2a^3}-b_3-\frac{b_1}{2\mu r}=V_0, \tag{18}$$

$$V'_\theta=-\frac{a_1a^2}{5\mu'}-a_2=V_0. \tag{19}$$

Далее,

$$p_{rr}=-p+2\mu\frac{\partial V_r}{\partial_r}=-\left(\frac{3b_1}{a^2}+\frac{6\mu b_2}{a^4}+(\rho-\rho')ga\right)\cdot\cos\theta\ *,$$

$$p_{r\theta}=\frac{3\mu b_2}{a^4};$$

$$p'_{rr}=-\frac{3}{5}aa_1\cos\theta,$$

$$p'_{r\theta}=-\frac{3aa_1}{10}\sin\theta;$$

из (4) и (5) находим

$$-\left(\frac{3b_1}{a^2}+\frac{6\mu b_2}{a^4}\right)+(\rho-\rho_0)ga+\frac{\Delta\sigma}{a}=-\frac{3}{5}aa_1, \tag{20}$$

$$\frac{3\mu b_4}{a^4}+\frac{2\Gamma_0V_0\delta}{aD}\frac{\partial\sigma}{\partial c}=\frac{3}{10}aa_1. \tag{21}$$

Из этих семи уравнений после элементарных, но несколько длинных преобразований, можно найти значения всех неизвестных постоянных.

То обстоятельство, что сделанное нами предположение о распределении тангенциальной слагающей скорости позволяет удовлетворить совокупности уравнений и граничных условий, служит доказательством его

* Мы включили внешнюю силу, действующую на каплю—полный ее вес—в нормальную компоненту напряжения (см., например, L a m b, Hydrodynamics, p. 589).

правильности. Поскольку уравнения линейны, наше решение единственное.

Мы не будем приводить значения всех постоянных; ограничимся лишь выражением для скорости падения U и скорости жидкости на поверхности капли V_0. Скорость падения оказывается равной:

$$U=\frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho')ga^2}{\mu}\frac{\mu+\mu'+\frac{2\Gamma_0\delta}{3Da}\cdot\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}{2\mu+3\mu'+\frac{2\Gamma_0\delta}{Da}\cdot\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}. \tag{22}$$

При $\Gamma_0\to 0$ выражение (22) переходит в формулу Рыбчинского — Адамара. Член $\gamma=\frac{2\Gamma_0\cdot\delta}{Da}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|$ выражает торможение движения капли поверхностно-активным веществом. При $\gamma\gg\mu+\mu'$ формула (22) переходит в формулу Стокса для падения твердого шарика. При значениях γ, сравнимых с $(\mu+\mu')$, формула (22) дает для U значения, промежуточные между жидкой каплей и твердым шариком.

Таким образом, наличие растворимых поверхностно-активных веществ приводит к торможению движения капли. Скорость на поверхности капли равна

$$V_0=\frac{\mu U}{2\left(\mu+\mu'+\frac{\gamma}{3}\right)}=\frac{1}{3}\frac{(\rho-\rho')ga^2}{2\mu+3\mu'+\gamma}. \tag{23}$$

Полученное выражение для скорости не может претендовать на точное описание явления, поскольку мы не учитывали зависимости σ от угла θ, и следовательно, закон распределения концентрации (13) имеет лишь приближенный характер.

Подставляя в выражение для γ значение $\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|$ из формулы Гиббса: $\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|=\frac{RT\Gamma_0}{c_0}$, мы находим

$$\gamma=\frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0}. \tag{24}$$

Из уравнения (24) можно сделать некоторые выводы о зависимости эффекта торможения от поверхностной активности вещества. Предположим, что зависимость Γ_0 от c_0 может быть выражена с помощью изотермы Лангмюра

$$\Gamma_0=\frac{kc_0}{1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}, \tag{25}$$

где k определяет величину адсорбируемости вещества, а Γ_∞ — предельную адсорбцию. Из (24) и (25) следует

$$\gamma=\frac{2RT\delta}{Da}\frac{k^2c_0}{\left(1+\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}=\frac{2RT\delta}{Da}k\Gamma_0\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \tag{26}$$

При малых заполнениях поверхности, когда $\frac{kc_0}{\Gamma_\infty}\ll 1$, как следует из уравнения (26), величина γ растет пропорционально квадрату адсорбируемости вещества и, следовательно, в гомологическом ряду — пропорционально квадрату коэффициента Траубе (изменение величины D с длиной цепи сравнительно мало). Этот вывод нашел свое подтверждение

в еще неопубликованных опытах Т. А. Крюковой. При $c_0 = \frac{\Gamma_\infty}{k}$ или $\Gamma_0 = \frac{\Gamma_\infty}{2}$ коэффициент γ проходит через максимум:

$$\gamma_{\max} = \frac{RT\delta \cdot k\Gamma_\infty}{2aD}. \tag{27}$$

Для количественной оценки величины γ можно воспользоваться значениями δ, найденными одним из нас в другой работе для двух предельных случаев — жидкой капли и твердого шарика (10). В этой работе показано, что величина δ в случае диффузии к поверхности жидкой капли и в случае диффузии к поверхности твердого шарика

$$\delta \sim \left(\frac{Da}{V_0}\right)^{1/3}, \tag{28}$$

$$\delta \sim \left(\frac{Da^2}{U}\right)^{1/3}. \tag{29}$$

Как видно из сопоставления (28) и (29), в первом случае величина δ оказывается в несколько раз большей, что соответствует более благоприятным условиям для конвективной диффузии в случае границы раздела жидкость-жидкость.

Поэтому для оценки максимального значения величины γ, которое можно ожидать при торможении хорошо растворимыми поверхностно-активными веществами, необходимо подставить в (24) значение δ из (29), предположив, тем самым, что движение жидкости на поверхности капли полностью погашено поверхностно-активным веществом.

Таким образом,

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2}{Dac_0}\left(\frac{Da^2}{U}\right)^{1/3}. \tag{30}$$

В случае слабого торможения, например при достаточно малых концентрациях поверхностно-активного вещества, более правильное значение γ мы получим, подставив в (24) значение δ из (29):

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0^2}{Dac_0}\left(\frac{Da}{V_0}\right)^{1/3}.$$

Мы видим, что торможение уменьшается с ростом скорости пропорционально U^n, где n лежит между $1/3$ и $1/2$. Для сопоставления теории с экспериментальными данными случай капли, вытекающей из капилляра, представляет бо́льшие удобства, чем случай свободного падения. Хотя движение жидкости в этом случае отличается от движения в свободно падающей капле из-за влияния стенок капилляра, качественно можно попрежнему пользоваться выражением (22) для скорости движения на поверхности капли. Это обстоятельство уже подробно обсуждалось нами [8]. Значение δ у вытекающей капли зависит от режима течения. Как и при свободно падающей капле, поверхностно-активное вещество будет стремиться затормозить тангенциальное движение на ее поверхности. В предельном случае полностью заторможенного тангенциального движения вытекающая капля будет только всесторонне расширяться. Такой режим вытекания капли хорошо изучен для ртутных капель, вытекающих, например, из капилляра полярографа [11]. Здесь гашение тангенциального движения вызывается зарядом двойного слоя (8) или адсорбцией поверхностно-активных веществ, введенных в раствор.

Среднее по времени (за время капания τ) значение δ для такого режима было вычислено Ильковичем и Райдилом и Мак Гиллаври [11]. По порядку величины оно равно

$$\delta = \sqrt{D\tau}.$$

Отсюда

$$\gamma \simeq \frac{2\Gamma_0^2 RT}{c_0 a} \sqrt{\frac{\tau}{D}}. \tag{31}$$

Если тангенциальное движение остановлено не полностью, величина торможения будет меньше вычисленной по уравнению (31). В случае вытекающей капли величина δ может быть удобно оценена из опыта по значению предельного тока, который течет на каплю, при наложении катодной поляризации в присутствии какого-нибудь восстанавливающегося вещества, например ионов ртути.

3. Скорость подачи вещества определяется адсорбцией

При медленной кинетике адсорбции плотность тока частиц j_n, фигурирующая в граничном условии (10), определяется скоростью адсорбционного процесса. Следовательно, диффузия вещества происходит достаточно быстро для того, чтобы поддерживать у поверхности капли постоянную равновесную концентрацию c_0. Суммарная скорость процесса будет равна

$$j_n = -P(\Gamma) + Q(c_0, \Gamma) = -P(\Gamma_0) - \frac{\partial P}{\partial \Gamma}\Gamma' + Q(c_0\Gamma_0) +$$

$$+ \frac{\partial Q_0}{\partial \Gamma}\Gamma' = -\alpha\Gamma', \tag{32}$$

где $P(\Gamma)$ — число молекул, десорбирующихся с единицы поверхности в единицу времени, а $Q(c_0, \Gamma)$ — число адсорбирующихся молекул; через α обозначена величина $\left(\frac{\partial P}{\partial \Gamma} - \frac{\partial Q}{\partial \Gamma}\right)$.

Подставляя в (10) значение j_n и считая форму капли сферической, так что

$$V_{tg} = V_0 \sin\theta \quad \text{и} \quad \operatorname{div}_S \vec{V}_{tg} = \frac{2V_0 \cos\theta}{a},$$

находим

$$\Gamma' = -\frac{2\Gamma_0 V_0}{\alpha a}\cos\theta. \tag{33}$$

Зная распределение концентрации вдоль поверхности, можно найти зависимость поверхностного натяжения от угла θ:

$$\sigma = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta + \sigma_{\pi/2} = \sigma_{\pi/2} - \frac{2\Gamma_0 V_0}{\alpha a}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\cos\theta. \tag{34}$$

С помощью этого выражения для поверхностного натяжения, повторяя выкладки, аналогичные (15)—(21) предыдущего параграфа, можно найти скорость падения капли:

$$U = \frac{2(\rho - \rho')ga^2}{3\mu}\,\frac{\mu + \mu' + \frac{2\Gamma_0}{3\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}{2\mu + 3\mu' + \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}. \tag{35}$$

Скорость движения на поверхности V_0 равна:

$$V_0 = \frac{1}{3}\,\frac{(\rho - \rho')ga^2}{2\mu + 3\mu' + \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}. \tag{36}$$

Формула (35) для скорости падения капли в случае медленной кинетики адсорбции по форме весьма сходна с (22) или с формулой для скорости падения ртутной капли в растворе электролита [9]. В отличие от (22), она получена вполне строго (конечно, в пределах применимости самой теории). В зависимости от значения члена торможения $\gamma = \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|$ формула (35) переходит в формулу Рыбчинского — Адамара или закон Стокса.

Рассмотрим несколько подробнее величину γ. Воспользовавшись формулой Гиббса, находим:

$$\gamma = \frac{2\Gamma_0}{\alpha a}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|\frac{\partial c}{\partial\Gamma} = \frac{2\Gamma_0^2 RT}{\alpha a c_0}\left|\frac{\partial c_0}{\partial\Gamma_0}\right|. \tag{37}$$

Значение γ оказывается зависящим от представлений о ходе адсорбционного процесса. Мы рассмотрим здесь два случая, основываясь на допущении, что равновесная зависимость Γ_0 от c_0 выражается адсорбционной изотермой Лангмюра. Это допущение при адсорбции на границе ртуть/раствор приближенно справедливо для веществ с 3—5 атомами углерода в молекуле. Адсорбционная изотерма Лангмюра допускает различные кинетические истолкования. Если предположить, как это делается обычно при элементарном выводе формулы Лангмюра, что скорость десорбции равна $P = \alpha_0\Gamma_0$, а скорость адсорбции $Q = \beta_0 c_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$ (где α_0 и β_0 — постоянные), и следовательно,

$$c_0 = \frac{\alpha_0}{\beta_0}\frac{\Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}, \tag{38}$$

то

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial\Gamma}(P - Q) = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{39}$$

Согласно (38) отношение $\frac{\beta_0}{\alpha_0}$ равно величине, которую мы обозначили выше (уравнение (25)) через k.

Подставляя значения всех величин в γ, имеем

$$\gamma = \frac{2RT}{a}\frac{\Gamma_0}{\alpha_0}. \tag{40}$$

Уравнение (40), подставляя Γ_0 из (25), можно также записать в виде

$$\gamma = \frac{2RT}{a\beta_0}\frac{k^2 c_0}{1 + \frac{kc_0}{\Gamma_\infty}}. \tag{41}$$

Так как величина β_0 должна зависеть в первую очередь от свойств полярной группы, то β_0, вероятно, мало изменяется или, возможно, несколько убывает при увеличении длины цепи. Таким образом, при малых заполнениях и в этом случае эффект торможения растет в гомологическом ряду, как квадрат адсорбируемости. Из (41) следует, что величина γ монотонно растет с ростом Γ_0 и стремится к пределу $\frac{2RTk\Gamma_\infty}{\beta_0 a}$ при приближении Γ_0 к Γ_∞.

В более поздних работах Лангмюром [12] была предложена иная схема кинетики адсорбции, в которой принимается, что скорость адсорбции всегда равна $Q = \beta_0 c_0$ и не зависит от степени заполнения поверхности.

Если принять, что равновесная адсорбция выражается попрежнему изотермой Лангмюра, то скорость десорбции должна выражаться формулой

$$P = \frac{\alpha_0 \Gamma_0}{1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}.$$

При такой схеме адсорбционного процесса введенная нами величина α оказывается равной

$$\alpha = \frac{\partial}{\partial \Gamma}(P - Q) = \frac{\alpha_0}{\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}.$$

Подставляя это значение α в (37) и заменяя c_0 и $\left(\frac{\partial c_0}{\partial \Gamma_0}\right)$ их значениями из (38), находим для члена торможения следующее выражение:

$$\gamma = \frac{2RT\Gamma_0}{\alpha_0 a}\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right) = \frac{2RT}{\beta_0 a} \cdot k\Gamma_0\left(1 - \frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \tag{42}$$

Это выражение совершенно аналогично уравнению (26), только вместо $\frac{D}{\delta}$ в нем содержится величина β_0. Как и в случае уравнения (26), с ростом адсорбции величина γ сперва растет, проходит через максимум и затем убывает при $\Gamma_0 \to \Gamma_\infty$. При малых заполнениях уравнение (42) совпадает с уравнением (40).

4. Случай нерастворимого поверхностно-активного вещества

В предельном случае нерастворимых поверхностно-активных веществ единственным механизмом выравнивания концентрации поверхностно-активного вещества вдоль поверхности капли является поверхностная диффузия.

Распределение концентрации поверхностно-активного вещества вдоль поверхности капли будет определяться уравнением поверхностной конвективной диффузии:

$$\operatorname{div}_S\left(\Gamma \vec{V}_{tg}\right) = D_S \nabla^2 \Gamma$$

$$\frac{1}{a \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta \cdot \Gamma \cdot V_\theta) = \frac{D_S}{a^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right), \tag{43}$$

где D_S — коэффициент поверхностной диффузии поверхностно-активного вещества.

Считая, как и раньше, изменения концентрации малыми и скорость движения жидкости вдоль поверхности равной $V_0 \sin\theta$, находим:

$$2aV_0\Gamma_0 \cos\theta = \frac{D_S}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right)$$

или

$$\Gamma' = -\frac{2aV_0\Gamma_0}{D_S}\cos\theta. \tag{44}$$

Таким образом, распределение поверхностно-активного вещества вдоль поверхности в этом случае совершенно аналогично (13) и отличается от (13) только значением постоянного коэффициента. Аналогично

$$\sigma = \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}d\theta + \sigma_{\pi/2} = \sigma_{\pi/2} - \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right)\frac{2aV_0\Gamma_0}{D_S}\cos\theta. \tag{45}$$

Поэтому можно, не повторяя выкладок предыдущего параграфа, написать следующее выражение для скорости падения капли:

$$U = \frac{2}{3}\frac{(\rho-\rho_0)ga^2}{\mu}\,\frac{\mu+\mu'+\frac{2}{3}\frac{a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}{2\mu+3\mu'+\frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}; \tag{46}$$

$\gamma = \frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|$ выражает в этом случае торможение капли поверхностно-активным веществом. При малых заполнениях

$$\gamma = \frac{2\Gamma_0 aRT}{D_S}, \tag{47}$$

т. е. торможение растет пропорционально адсорбированному количеству.

5. Сопоставление с теорией Буссинеска и Гиббса

В связи с полученными результатами представляет интерес сравнить нашу теорию с гипотезой поверхностной вязкости Буссинеска.

Такое сравнение уже было произведено нами в работе, посвященной движению ртутных капель. Там было показано, что величина, формально играющая роль поверхностной вязкости, т. е. коэффициент пропорциональности между изменением поверхностного натяжения и дивергенцией поверхностной скорости

$$\Delta\sigma = e\,\mathrm{div}_S\,\vec{V}_{tg}, \tag{48}$$

оказывается зависящей от размеров капли и свойств электролита, а не только от свойств поверхности жидкости*. К аналогичному выводу нетрудно притти и в случае растворимых и не растворимых поверхностно-активных веществ.

Действительно, из (14) и (12) с учетом (23) для случая, когда лимитирующей стадией является объемная диффузия поверхностно-активного вещества, находим

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|\frac{\Gamma_0\delta}{D} = \frac{\gamma a}{2};$$

аналогично для случая поверхностной диффузии из (14) и (45) с учетом значения V_0 имеем

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\frac{\Gamma_0 a^2}{D_S} = \frac{\gamma a}{2}.$$

Таким образом, предположение о том, что эффект торможения определяется постоянной поверхностной вязкостью, зависящей исключительно от свойств поверхности жидкости, в обоих случаях не оправдывается. Это особенно существенно в случае нерастворимых пленок, так как именно в этом случае существование поверхностной вязкости в смысле Буссинеска представлялось бы более правдоподобным. Только в случае ра-

* Строго говоря e соответствует не обычной объемной вязкости, а величине, в гидродинамике носящей название второй вязкости. В последнее время в литературе неоднократно рассматривалась величина поверхностной вязкости, соответствующая обычной объемной вязкости, которую нужно, например, учитывать в определенных случаях при течении поверхностных слоев, содержащих ориентированные молекулы достаточной длины в двухмерных капиллярах, или при других деформациях сдвига [13]. При тангенциальном движении на поверхности капли деформации поверхности имеют характер равномерного растяжения или сжатия и такого рода поверхностная вязкость не может на него влиять.

створимых поверхностно-активных веществ при медленной кинетике адсорбционного процесса величина e, действительно, определяется свойствами поверхности и равна, как видно из (14), (34) и (36),

$$e = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|_{\alpha}^{\Gamma_0}.$$

Независимость величины e при медленной кинетике адсорбционного процесса от радиуса и режима движения непосредственно вытекает из того, что выравнивание избыточной поверхностной концентрации здесь зависит лишь от состояния поверхностного слоя и объемной концентрации раствора; последняя же, по предположению, сохраняет постоянное значение. Все же и в этом случае сходство с выводом Буссинеска имеет чисто формальный характер, так как физический смысл коэффициента e в нашей теории совершенно иной и, в отличие от представления о поверхностной вязкости Буссинеска, не может быть понят без учета существования объемной фазы. С указанными оговорками величину $e = \frac{\gamma a}{2}$ можно рассматривать как меру некоторой динамической упругости поверхностного слоя, определяющей его способность сопротивляться постоянной деформации, и сопоставить со значениями упругости поверхностных слоев, найденных Гиббсом.

Гиббс рассматривает изменение пограничного натяжения при изменении величины поверхности [14] и вводит представление об упругости (elasticity) тонкого слоя жидкости E, отграниченного с двух сторон от прилегающих к нему газообразных фаз, определяя E уравнением (643):

$$2\,d\sigma = \frac{E\,dS}{S}.$$

Коэффициент 2 в уравнении Гиббса связан с наличием двух поверхностей раздела. При определении величины E Гиббс принимает, что между поверхностью слоя и прилегающими к ней элементами объема слоя всегда существует равновесие, так как возникающие при изменении S нарушения такового вследствие малой толщины пленки практически мгновенно выравниваются. Напротив, выравниванием различий концентраций в тонком слое вдоль поверхности можно практически пренебречь. В этих условиях величина E может быть легко вычислена из величин, определяющих равновесное состояние системы. Применим ход рассуждений Гиббса к случаю, аналогичному рассматриваемому нами. Именно, предположим, что адсорбирующееся вещество равновесно распределено между поверхностью и объемом v некоторой фазы, соприкасающейся со второй фазой, не содержащей этого компонента, и обозначим через g общее количество адсорбируемого вещества. Очевидно, что

$$E = S\left(\frac{\partial\sigma}{\partial S}\right)_g = S\frac{d\sigma}{dc}\left(\frac{\partial c}{\partial S}\right)_g$$

и, так как

$$S\Gamma_0 + cv = g,$$

$$E = -S\frac{d\sigma}{dc}\,\frac{\Gamma_0}{v + S\dfrac{\partial\Gamma}{\partial d}} \tag{49}$$

Уравнение (49) эквивалентно уравнению (655) Гиббса. Рассмотрим отдельно два предельных случая, когда $S\Gamma_0 \ll cv$, т. е. когда количеством вещества в поверхности можно пренебречь по сравнению с количеством в объеме, и обратный случай, когда $S\Gamma_0 \gg cv$. В первом случае из (49) следует

$$E = -\frac{d\sigma}{dc}\,\frac{\Gamma_0 S}{v} = \frac{RT\Gamma_0^2}{c}\,\frac{S}{v} = \frac{RT\Gamma_0^2}{ch}, \tag{50}$$

где $h = \frac{v}{S}$ — толщина слоя. Во втором случае

$$E = \Gamma_0 \left| \frac{\partial \sigma}{d\Gamma} \right| \tag{51}$$

или, для малых заполнений,

$$E = RT\Gamma_0.$$

Уравнение (50) чрезвычайно схоже с полученным нами соотношением для величины e в случае торможения при замедленной объемной диффузии:

$$e = \frac{RT\Gamma_0^2}{c} \frac{\delta}{D}.$$

В последнее, однако, вместо обратной толщины слоя жидкости h входит величина $\frac{\delta}{D}$, обладающая размерностью см$^{-1}$ сек. Это различие в размерностях вполне естественно, так как равновесная упругость пленки E в смысле Гиббса выражает изменение натяжения при некоторой деформации, а величина e при некоторой скорости деформации поверхности. Отношение e/E должно, следовательно, иметь размерность времени. Подобным же образом для случая замедленной поверхностной диффузии величина $e = \Gamma_0 \left| \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \right| \frac{a^2}{Ds}$ отличается от выражения, полученного для упругости нерастворимой пленки, коэффициентом a^2/D_S, также обладающим размерностью времени. Легко сообразить, что отношение e/E по порядку величины всегда определяет время, необходимое чтобы диффузия в условиях данной системы выравняла бы нарушение равномерности объемных или поверхностных концентраций, вызванное однократной деформацией поверхности.

Этот способ трактовки приводит к следующим выводам, представляющим некоторый интерес. Для капелек ртути в глицерине опытами Багоцкой и Фрумкина [3] доказано, что в отсутствии поверхностно-активных веществ и зарядов двойного слоя скорость падения в пределах ошибок опыта, составляющих примерно 2%, выражается формулой Адамара — Рыбчинского. Отсюда следует

$$\frac{1 + \frac{\gamma}{3\mu}}{1 + \frac{\gamma}{2\mu}} \sim 1 - \frac{1}{6} \frac{\gamma}{\mu} > 0{,}98,$$

так как $\mu = 10$, $\gamma < 1{,}2$ и $e < 3 \cdot 10^{-2}$. Предположим, что в первый момент после двойного растяжения поверхности раздела ртуть/глицерин пограничное натяжение ее существенно отличалось бы от своего статического значения, например, на 10 дин/см, и обозначим время релаксации этого предполагаемого состояния поверхности через τ. Тогда, согласно сказанному выше, $E = 10$; следовательно, $\tau < 3 \cdot 10^{-3}$.

Хотя в случае движения пузырьков воздуха в воде и не существует еще достаточной ясности в вопросе о полной применимости формулы Адамара — Рыбчинского, однако весьма вероятно, что наблюдавшиеся отклонения вызваны присутствием загрязнений. Если это предположение можно будет с такою же степенью точности подтвердить на опыте, то отсюда, принимая во внимание, что в этом случае $\mu = 0{,}01$, надо будет сделать вывод, что $\tau < 3 \cdot 10^{-6}$. Вывод этот, несмотря на свой предварительный характер, заставляет усумниться в правильности часто встречающихся в литературе утверждений о существенных различиях между пограничным натяжением свежеобразованной и статической поверхности воды.

6. Сравнение различных механизмов торможения

Отметим величины γ, соответствующие случаям, когда медленной стадией являются объемная диффузия, адсорбция и поверхностная диффузия, индексами 1, 2 и 3. Остановимся сначала на определении относительного значения объемной и поверхностной диффузии. Так как эти два процесса происходят параллельно, то решающее значение имеет более быстрый, от которого и будет зависеть скорость выравнивания разности поверхностных концентраций. Более быстрый процесс, очевидно, приводит к меньшему значению γ.

Согласно уравнениям (24) и 47)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0} : \left(\frac{2a\Gamma_0}{D_S}\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|\right) = \frac{RT\Gamma_0\delta D_S}{Da^2c_0\left|\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma}\right|}.$$

При малых заполнениях выражение упрощается, так как $\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} = -RT$ и, следовательно,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \frac{\Gamma_0\delta D_S}{c_0a^2D}. \tag{52}$$

При условиях, с которыми мы встречаемся в случае вытекания ртути из капилляра обычного капельного электрода: $a \sim 5\cdot10^{-2}$, $\delta \sim 3\cdot10^{-}$. Далее, так как коэффициенты D и D_s одного и того же порядка величины *3, то из уравнения (52) следует

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} \sim \frac{\Gamma_0}{c_0}.$$

Для того чтобы поверхностная диффузия существенно сказывалась наряду с объемной, необходимо, чтобы выполнялось соотношение $\frac{\gamma_1}{\gamma_3} \gg 1$. Для 0,01 M раствора третичного амилового спирта в $1N$ NaCl, по данным Фрумкина [15], на границе ртуть/раствор $\frac{\Gamma_0}{c_0} \sim 10^{-5}$. Таким образом, поверхностная диффузия будет существенно сказываться только в случае веществ, поверхностная активность которых на много порядков превышает активность вещества, взятого нами в качестве типичного примера растворимого поверхностно-активного соединения. Такие вещества, однако, уже будут практически нерастворимыми. Значение поверхностной диффузии может возрасти, если объемное выравнивание концентраций дополнительно задерживается медленностью адсорбционной стадии, однако вряд ли это замедление будет достаточно велико, чтобы сравнять большое различие в скоростях поверхностного и объемных процессов. Таким образом, если поверхностно-активное вещество вводится через раствор, то процесс поверхностной диффузии, повидимому, не играет существенной роли при выравнивании разностей концентраций, возникающих благодаря конвективному переносу. Рассуждение это теряет свою силу для капелек микроскопических размеров, например при $a = 10^{-4}$. В этом случае скорость поверхностной диффузии может сделаться сравнимой со скоростью объемной.

Перейдем теперь к сравнению скорости объемной диффузии со скоростью адсорбционного процесса. Так как эти два процесса протекают последовательно, то для определения скорости реакции в целом решающую

* Опытных данных для D_S в случае жидких поверхностей раздела, повидимому, не имеется. Можно предположить, однако, что по крайней мере для веществ с не слишком длинной цепью и при небольших заполнениях D_S на поверхности воды и на границе вода/ртуть по порядку величины не отличаются от D.

роль играет более медленный, который, следовательно, дает большее значение коэффициента торможения γ. При этом расчете мы ограничимся использованием первого кинетического истолкования изотермы Лангмюра. Согласно уравнениям (24) и (40)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\frac{2RT\Gamma_0^2\delta}{Dac_0}:\frac{2RT}{a}\frac{\Gamma_0}{\alpha_0}=\frac{\Gamma_0\delta\alpha_0}{Dc_0}=\frac{\beta_0\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right). \tag{53}$$

Таким образом, отношение значения адсорбционного торможения возрастает при увеличении концентрации раствора и уменьшении δ, т. е. увеличении скорости движения.

Как показывает элементарный расчет, при соприкосновении чистой поверхности раздела с раствором постоянной концентрации c_0 заполнение ее происходит во времени по следующему закону:

$$\Gamma=\Gamma_0\left[1-\exp\left(-\frac{\alpha_0 t}{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}\right)\right].$$

Таким образом, величину $\frac{1}{\alpha_0}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)$ нужно рассматривать, как время установления адсорбционного равновесия τ_A и, следовательно,

$$\alpha_0=\frac{1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}}{\tau_A}. \tag{54}$$

Подставляя (54) в (53), получаем

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{Dc_0\tau_A}. \tag{55}$$

Из уравнения (54) следует, что для выполнения условия $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}<1$ необходимо, чтобы

$$\tau_A>\frac{\Gamma_0\delta\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)}{Dc_0}=\frac{k\delta}{D}\left(1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\right)^2. \tag{56}$$

В рассмотренном нами случае разбавленного раствора третичного амилового спирта $\frac{\Gamma_0}{c_0}\sim 10^{-5}$, $\delta\sim 3\cdot 10^{-3}$, $D\sim 10^{-5}$ и $1-\frac{\Gamma_0}{\Gamma_\infty}\sim 1$. Таким образом, из неравенства (56) следует

$$\tau_A>3\cdot 10^{-3}\text{ сек.}$$

Иначе говоря, для того чтобы торможение определялось кинетикой адсорбционного процесса, а не диффузией, необходимо, чтобы время установления адсорбционного равновесия превышало несколько тысячных секунды. Такое значение времени τ_A возможно и, следовательно, выбор между адсорбционным и диффузионным механизмами торможения может быть сделан только на основании опытных данных, в частности, на основании исследования влияния режима размешивания, который в обоих случаях по-разному сказывается на величине γ.

Заметим еще, что, как видно из уравнений (24) и (40), коэффициент γ для обоих рассматриваемых механизмов торможения растет с уменьшением радиуса a. Вследствие этого в случае капелек коллоидных размеров можно ожидать, что присутствие даже очень ничтожных следов поверх-

ностно-активных загрязнений в растворе приведет к потере подвижности поверхности. Таким образом, такие капли в обычных условиях должны вести себя как твердые. Некоторые ограничение накладывает на этот вывод уменьшение γ_3 с уменьшением a. Последний вопрос будет количественно разобран в следующем параграфе.

Сравним, наконец, торможение растворимыми адсорбирующимися веществами с рассмотренным ранее торможением зарядами двойного слоя. Сравнение это интересно по следующим причинам. При выравнивании разности потенциалов, возникающей благодаря тангенциальному движению поверхности, покрытой двойным слоем, током, идущим через раствор, в растворе, окружающем каплю, остаются невыравненными изменения концентрации электролита. Действительно, конвективное движение поверхности, которое переносит, например, с нижней части падающей капли на верхнюю в единицу времени количество электричества, равное $2\pi a\varepsilon V_0$, одновременно переносит $2\pi a V_0(\Gamma_A + \Gamma_K)$ ионов, где Γ_A и Γ_K — количества анионов и катионов, содержащихся в 1 см² внешней обкладки двойного слоя. Предположим для определенности, что $\varepsilon > 0$, и достаточно велико, а также, что адсорбция ионов происходит только благодаря электрическим силам, и ограничимся случаем одновалентных ионов. В этих условиях $\Gamma_A = \frac{\varepsilon}{F}$ и $\Gamma_K \sim 0$. Таким образом, конвективный перенос ионов в единицу времени составляет $\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$. Ток электропроводности, который течет в растворе, переносит за то же время $n_A \frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ анионов от верхней к нижней части капли и $(1 - n_A)\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ катионов в обратном направлении, где n_A — число переноса аниона. Таким образом, в целом из объема раствора, прилегающего к нижней части капли, исчезает $2(1 - n_A)\frac{2\pi a V_0 \varepsilon}{F}$ ионов обоих знаков и столько же ионов появляется в растворе, прилегающем к верхней части капли. Возникающие из-за этого изменения концентрации выравниваются уже только благодаря объемной диффузии и вызывают дополнительное торможение, которое ранее нами не учитывалось. Для вычислений, правильных по порядку величины, мы можем принять еще $n_A = \frac{1}{2}$. Очевидно, что в этих условиях дополнительное торможение имеет значение, которое может быть вычислено по уравнению (24), если принять $\Gamma_0 = \varepsilon/F$. Обозначим через γ_ε коэффициент торможения, зависящий от электрических сил. Как было найдено ранее, $\gamma_\varepsilon = \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}$. Таким образом,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_\varepsilon} = \frac{2RT\left(\frac{\varepsilon}{F}\right)^2 \delta}{Dac_0} : \frac{\varepsilon^2}{3\varkappa} \sim \frac{\delta}{a},$$

так как $\varkappa = \frac{2c_0 F^2 D}{RT}$.

Для капель, вытекающих в обычных условиях капельного электрода, $\frac{\delta}{a} \gtrsim 0{,}1$. При падении капель в глицерине [3] величина $\frac{\delta}{a} \sim 10^{-3}$. Из этого расчета видно, что при малых скоростях движения и, следовательно, относительно больших δ, как это бывает при процессе вытекания, поправка на концентрационное торможение может достигнуть довольно заметной величины. Как уже было указано в одной из предыдущих работ, она становится еще больше при наличии специфической адсорбции одного из ионов, а также в тех случаях, когда в образовании

двойного слоя существенно участвуют ионы, присутствующие в растворе лишь в малой концентрации, например поливалентные катионы при отрицательном заряде поверхности.

На разборе механизма торможения в этом случае, представляющем интерес для полярографии, мы предполагаем остановиться в отдельном сообщении.

7. Границы применимости теории

Применимость теории ограничена прежде всего требованием малости числа Рейнольдса при движении капли.

Вторым условием является выполнение неравенства $|\Gamma'| \ll \Gamma_0$, с которым связана применимость уравнения (10), или эквивалентного ему неравенства $|\Delta\sigma| \ll \sigma^\circ - \sigma$, где $\Delta\sigma$ — изменение пограничного натяжения, вызванное конвективным переносом, а σ° — пограничное натяжение на границе жидких фаз при $\Gamma_0 = 0$. Выполнение этого условия может представить в ряде случаев затруднение. Для количественного исследования мы используем второе неравенство. Максимальное значение $|\Delta\sigma|$, согласно уравнению (14), равно

$$|\Delta\sigma| = \sigma_0 - \sigma_{\frac{\pi}{2}} = \frac{2RT\Gamma_0^2 V_0}{Lac_0} = \gamma V_0, \tag{57}$$

где σ_0 и $\sigma_{\frac{\pi}{2}}$ — значения σ при $\theta = 0$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Таким образом, рассматриваемое неравенство эквивалентно соотношению

$$\gamma V_0 \ll |\sigma^0 - \sigma|,$$

при вытекании ртути в случае капельного электрода с периодом капания ~ 1 сек, $V_0 \sim 5 \cdot 10^{-1}$, $\delta \sim 3 \cdot 10^{-3}$, $a \sim 5 \cdot 10^{-2}$. Подставляя эти значения в выражение для γ и в уравнение (57) и принимая во внимание, что $RT\Gamma_0 \sim \sim \sigma^\circ - \sigma$ и $D \sim 10^{-5}$, получаем

$$\frac{\Gamma_0}{c_0} < 10^{-4}.$$

Таким образом, для разбавленного раствора вещества, поверхностная активность которого только на один порядок превышает активность рассмотренного нами в качестве примера третичного амилового спирта, при указанной скорости движения мы уже приближаемся к пределам количественной применимости теории. Физический смысл этого ограничения заключается в том, что при медленном выравнивании изменений поверхностной концентрации изменения эти делаются сравнимыми с первоначальными значениями этих концентраций и, в частности, в нижней части капли могут привести к полному очищению поверхности от адсорбированного слоя и приближению пограничного натяжения к величине σ°. Очевидно, что при этих условиях реальное торможение будет отставать от величины, вычисленной по уравнению (24).

В случае свободно падающей капли и значительного торможения, V_0, согласно уравнению (23), равно $\frac{3\mu U}{2\gamma}$. Подставляя это значение и выражение для U, даваемое формулой Стокса, в уравнение (57), получаем

$$|\Delta\sigma| = \frac{3\mu U}{2} = \frac{1}{3}(\rho - \rho')\, ga^2. \tag{58}$$

Из этого простого соотношения, выведенного ранее [3] несколько иным путем, можно вывести еще следующий критерий границ применимости теории. Величина $2|\Delta\sigma|$ равна разнице пограничных натяжений между

передним и задним концом капли (в цитированной работе она обозначалась через $\Delta\sigma$). Очевидно, эта величина не может превысить некоторого предела $\Delta\sigma_{max}$, равного максимальному понижению исходного пограничного натяжения σ°, наблюдаемому в растворах данного поверхностно-активного вещества. Следовательно, для применимости теории должно выполняться условие

$$\frac{2}{3}(\rho - \rho')\, g a^2 \ll \Delta\sigma_{max}$$

или

$$a \ll \frac{\left(\frac{3}{2}\Delta\sigma_{max}\right)^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \tag{59}$$

Это неравенство определяет значение некоторого критического радиуса $a_{крит}$, при превышении которого торможение благодаря изменению пограничного натяжения уже не может компенсировать вязких натяжений, и капля должна двигаться, как жидкая. Сопоставление этого истолкования указанного критерия с теорией Бонда и Ньютона [15] было уже приведено в другом месте [3].

При $|\sigma^\circ - \sigma| < \frac{1}{2}\Delta\sigma_{max}$ отклонения от количественной теории торможения должны, однако, начаться уже при меньших значениях a, определяемых неравенством

$$a \ll \frac{[3(\sigma^\circ - \sigma)]^{1/2}}{(\rho - \rho')^{1/2} g^{1/2}}. \tag{60}$$

Так, например, если адсорбционный процесс на границе ртуть-вода вызывает понижение σ° на одну единицу, то вызываемое им торможение при свободном падении капли ртути может проявляться только при $a \ll 1{,}6 \cdot 10^{-2}$.

В заключение интересно обратить внимание на следующее обстоятельство. При больших значениях коэффициента γ, до тех пор пока уравнение (23) строго применимо, величина V_0 очень мала. При переходе a через $a_{крит}$ величина V_0 начинает резко возрастать, так как эффект торможения уже не может остановить движения поверхности. Вывод этот находится в согласии с результатами измерений скорости падения капель Бонда; таким образом, в этих условиях поверхность ведет себя так, как будто бы она обладала свойствами не-ньютоновской вязкости. Любопытно, что для объяснения этого явления нам не пришлось прибегнуть к предположению о наличии каких-либо связей, которые разрываются при больших скоростях деформации. Аналогичное истолкование не-ньютоновской вязкости, возможно, найдет себе применение и в других случаях.

Рассмотрим теперь пределы применимости теории для случая торможения слоем нерастворимого вещества. Из уравнения (47) следует, что уже чрезвычайно малые количества нерастворимых веществ должны сильно тормозить тангенциальное движение поверхности. Действительно, заметное торможение наступит, если

$$\gamma_3 = \frac{2RT\Gamma_0 a}{D_S} > (2\mu + 3\mu'), \tag{61}$$

т. е.

$$\sigma^\circ - \sigma \sim RT\Gamma_0 > \frac{D_S(2\mu + 3\mu')}{2a}.$$

Так как для границы вода/ртуть $2\mu + 3\mu' = 0{,}068$, то, принимая $D_S \sim 10^{-5}$ и $a = 5 \cdot 10^{-2}$, мы получаем $\sigma^\circ - \sigma > 10^{-5}$, где $\sigma^\circ - \sigma$ — понижение

пограничного натяжения, вызванное присутствием нерастворимого поверхностно-активного вещества. Ввиду того что такая очистка покоящейся поверхности от нерастворимых загрязнений, при которой бы выполнялось условие $\sigma^0 - \sigma < 10^{-5}$, по всей вероятности практически недостижима, то из уравнения (47) следовало бы, что тангенциальные движения на макроскопических поверхностях вообще никогда нельзя наблюдать. Однако при достаточно малых γ теория оказывается применимой лишь к очень малым скоростям движения. При больших скоростях благодаря конвективному переносу большая часть поверхности очищается от нерастворимого вещества, которое скопляется на небольшом пространстве; это хорошо известно из практики очистки поверхности воды сдуванием загрязнений струей воздуха.

Действительно, из условия $|\Gamma'| < \Gamma_0$ и уравнения (44) вытекает

$$V_0 < \frac{\Gamma_S}{2a},$$

откуда при тех же значениях параметров a и D_S получаем

$$V_0 \ll 10^{-4}.$$

Если задана не скорость поверхности V_0, а общая скорость U, то границы применимости теории, как и для случая торможения растворимым веществом, определяются условием

$$\frac{3\lambda U}{2} \ll (\sigma^0 - \sigma) \tag{62}$$

или, при свободном падении капли, эквивалентным ему условием (60):

$$(\sigma^0 - \sigma) \gg \frac{(\rho - \rho')\ a^2}{3}.$$

Одновременно должно выполняться условие сильного торможения (61):

$$(\sigma^0 - \sigma) > \frac{\Gamma_S(2\mu + 3\mu')}{2a},$$

что возможно, только если

$$(\sigma^0 - \sigma) > \frac{\Gamma_S(2\mu + 3\mu')}{2a_0},$$

где a_0 — значение радиуса, определяемое уравнением

$$\frac{(\rho - \rho')\ a_0^2}{3} = \frac{\Gamma_S(2\mu + 3\mu')}{2a_0}. \tag{63}$$

Для случая свободного падения капель ртути в воде из уравнения (63) находим $a_0 \sim 4 \cdot 10^{-4}$ и, следовательно,

$$\sigma^0 - \sigma > 10^{-3}.$$

Это значение $\sigma^0 - \sigma$ не столь мало, как полученное выше без учета пределов применимости теории, но все же очень мало. При $a > a_0$ нижний предел $\sigma^0 - \sigma$, при котором проявляется торможение, определится уравнением (60); при $a < a_0$ — уравнением (61). Если оценить неизбежное загрязнение поверхности капельки, как соответствующее $\sigma^0 - \sigma = 10^{-2}$, то из (60) и (61) следует, что в интервале a от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} капельки практически должны себя всегда вести, как твердые.

Развитые здесь соображения о торможении тангенциального движения жидкости могут быть распространены и на случай границы жидкости с твердым телом. Движение жидкости вблизи твердой поверхности долж-

но вызывать снос адсорбированных молекул, на что впервые обратил внимание Б. В. Дерягин, а следовательно, подобно тому, как это было здесь разобрано для жидкой границы, и осмотические силы, препятствующие тангенциальному движению. Явление это вызовет дополнительное торможение, которое, однако, будет меньше разобранного в настоящей работе эффекта в отношении $d : a$, где d — радиус действия адсорбционных сил.

Выводы

Дана теория торможения тангенциальных движений на границе двух жидкостей при наличии на поверхности раздела адсорбированных слоев. Разобраны случаи, когда возникающие вследствие конвективного переноса адсорбированного вещества изменения поверхностных концентраций выравниваются конвективной диффузией через объем жидкости и диффузией по поверхности раздела. Для случая выравнивания через объем отдельно рассмотрены случаи медленного диффузионного процесса и медленного установления адсорбционного равновесия при различных допущениях, касающихся кинетики адсорбционного процесса. Показано, что эффект торможения при малых заполнениях поверхности растет пропорционально квадрату адсорбируемости поверхностно-активного вещества. Разобраны границы применимости теории.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.VI.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Rybczynski, Bull. Acad. d. Sciences de Cracovie 40, 1911.
2. Hadamard, C. R. 152, 1735, 1911; см. также Lamb, Hydrodynamics, стр. 589, 1916.
3. Багоцкая и Фрумкин, Доклады АН СССР 55, 135, 1947.
4. Boussinesq, C. R. 156, 983, 1035, 1124, 1913.
5. Klemm, Phys. Zs. 22, 790, 1938.
6. Шулейкин, Физика моря, стр. 658, Москва, 1941.
7. Левич, ЖЭТФ 10, 1296, 1940; 11, 340, 1941.
8. Фрумкин и Левич, ЖФХ 19, 573, 1945. Левич, ЖФХ 21, 689, 1947.
9. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, Москва, 1944.
10. Левич, ЖФХ (в печати).
11. Kolthoff a. Lingane, Polarography, стр. 30, 1941.
12. Langmuir, J. Chem. Soc. (Lond.) 524, 1940.
13. Литературу см. Alexander, Report on Progress in Physics 2, 158, 1943; Трапезников Acta physico-chimica 13, 265, 1940.
14. Gibbs Equilibrium of heterogeneous substances, p. 301.
15. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 152, 1919.
16. Bond a. Newton, Phil. Mag. 7) 5, 794, 1928.

КОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

С. Карпачев и М. Смирнов

Влияние на величину потенциала электрокапиллярного максимума природы металлической фазы впервые было выяснено в широком интервале состава Фрумкиным и Городецкой [1] на примере амальгам таллия.

Авторы установили, что добавление к ртути таллия вызывает сильное смещение по потенциалу максимума электрокапиллярной кривой. Кроме того, было показано, что расстояние по потенциалу между электрокапиллярными максимумами ртути и амальгам мало зависит от присутствия в электролите поверхностно-активных веществ (ионов и дипольных молекул).

Эти экспериментальные факты показали, что различие потенциалов электрокапиллярных максимумов ртути и амальгам, по всей вероятности, не может быть обусловлено разной степенью ориентации молекул воды на поверхностях ртути и амальгам.

Фрумкин предположил, что разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами ртути и амальгам обусловлена теми же факторами, которые вызывают появление контактных потенциалов между различными металлами в вакууме.

Под контактным потенциалом металлов в вакууме здесь понимается доступная измерению разность потенциалов точек вакуума у поверхностей соприкасающихся металлов, причем утверждение о соответствии между разницей потенциалов электрокапиллярных максимумов и контактным потенциалом сохраняет силу независимо от того, каким образом контактный потенциал складывается из отдельных скачков потенциала на границе между металлами и границах металл-вакуум [2].

В связи с изложенным можно было ожидать, что разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами различных металлов будет мало зависеть от природы электролита. В настоящее время уже имеются экспериментальные факты, показывающие, что изменение природы электролита в некоторых случаях практически не влияет на разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами различных металлов.

Карпачевым и Стромбергом [3] были исследованы электрокапиллярные явления для ртути, свинца, олова, цинка, кадмия, таллия, серебра, висмута, сурьмы, алюминия, галлия и теллура в расплавленной смеси хлоридов калия и лития эвтектического состава. Оказалось, что электрокапиллярные максимумы различных чистых металлов лежат при различных потенциалах. Разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами различных металлов иногда достигает весьма значительной величины. Так, например, в случае таллия и теллура она составляет 1,25 V.

Разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами ртути и галлия по данным Фрумкина и Городецкой [4] составляет в водных растворах 0,4V, а в расплавленной эвтектике из хлоридов калия и лития, по данным Карпачева и Стромберга, 0,3 V. Совпадение можно считать удовлетворительным.

В самое последнее время Ребиндером и Венстрем [5] при помощи оригинального метода были определены в водном растворе потенциалы точек нулевого заряда для теллура, графита, свинца, цинка и таллия.

В табл. 1 приведены потенциалы электрокапиллярных максимумов и точек нулевого заряда для свинца, цинка, таллия и теллура в водном растворе (по данным Ребиндера и Венстрем) и в расплавленных солях (по данным Карпачева и Стромберга).

Таблица 1

Металл	Потенциал максимума э. к. к.	Потенциал максимума кривой твердости
Теллур	+0,70	+0,79
Ртуть	0,00	(0,00)
Свинец	—0,37	—0,37
Цинк	—0,45	—0,42
Таллий	—0,57	—0,49

Как видно из таблицы, изменение природы электролита (переход от водного раствора к расплавленной соли) мало влияет на разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами различных металлов.

Наряду с изложенным имеет смысл упомянуть о результатах измерения [6] контактной разности потенциалов между ртутью и 12%-ной амальгамой таллия. Эта величина оказалась равной 0,38 V, в то время как разность потенциалов между электрокапиллярными максимумами ртути и 12%-ной амальгамы таллия составляет 0,33 V. Совпадение между этими цифрами, если учесть точность измерений, можно признать удовлетворительным.

В связи с изложенным представлялось весьма интересным измерить контактные потенциалы между различными чистыми жидкими металлами. Воспользоваться имеющимися в литературе данными по контактным потенциалам и работам выхода не оказалось возможным. Дело в том, что имеющиеся в литературе данные относятся к твердым металлам; кроме того, эти данные разноречивы. Расхождение между результатами различных авторов достигает 0,5 V и больше. Изложенные соображения заставили нас предпринять измерения контактных потенциалов между различными жидкими металлами.

Нами была использована давно известная методика измерений, основанная на снятии характеристики диода, анодами которого служат исследуемые металлы.

Прибор (рис. 1) был сделан из молибденового стекла и состоял из баллона A, к которому были припаяны симметрично по отношению к нити накала k два отростка b и b'. В каждый из отростков впаивались молибденовые проволочки a и a' для осуществления контакта с исследуемыми металлами. Отростки b и b' соединялись капиллярами c и c' с вертикальными трубками d' и d.

В баллоне A располагалась нить накала k (вольфрамовая проволока диаметром 0,09 мм и длиной 25 мм).

Через трубку T прибор присоединялся к вакуумной установке. Изображенный на рис. 1 прибор помещался в электрическую печь сопротивления для нагрева его до температуры, при которой производились измерения. Большая часть баллона A выходила сквозь крышку печи наружу и оставалась всегда холодной. Печь имела достаточно хорошую тепловую изоляцию, что позволяло выключать ее на время измерений.

Для опытов мы использовали металлы фирмы Кальбаум, предварительно очищаемые нами от случайных механических загрязнений путем пропускания их в жидком виде в вакууме через тонкие капилляры. Затем, без нарушения вакуума, металлы переливались в стеклянные трубки, где и застывали. Перед самым опытом стекло разбивалось и металлические палочки помещались в трубки прибора d и d'. После этого прибор запаивался и откачивался. Откачка производилась до тех пор, пока при температуре 400°C и накаленной нити не устанавливалось давление в приборе $\sim 10^{-6}$ мм Hg.

Все опыты и были проведены при этом давлении. Металлы при нагреве их расплавлялись и через капилляры c и c' переливались в отростки b и b'. Количества металлов подбирались так, чтобы отростки b и b' заполнялись почти до верха. Нить накала питалась от аккумуляторной батареи большой емкости. Ток накала во всех опытах

поддерживался 1,5 А, а измерялся при помощи амперметра с ценой деления 0,02 А. Анодное напряжение задавалось с помощью потенциометра и изменялось от 0 до 2,5 V. Анодный ток измерялся зеркальным гальванометром с чувствительностью приблизительно $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ А. В различных опытах чувствительность несколько изменялась путем изменения соответствующих сопротивлений.

Даже при самом тщательном изготовлении приборов и заполнении их металлами поверхности последних все же имели различную конфигурацию относительно нити накала; это сказывалось на взаимном расположении характеристик, получаемых на обоих металлах. Неприятность эту, однако, удалось обойти введением соответствующей поправки. Как видно из приводимых графиков, все характеристики представляют собою прямые линии. В соответствии с этим величина анодного тока может быть выражена следующим образом:

$$i = k\,(V + V_k).$$

Здесь i — анодный ток, V — анодное напряжение; V_k — разность потенциалов в вакууме между двумя точками, расположенными около поверхностей вольфрамовой нити и анода.

Таким образом, для характеристик, полученных на двух металлах, можно написать следующие два уравнения:

$$i_1 = k_1\,[V + (V_k)_1], \qquad (1)$$
$$i_2 = k_2\,[V + (V_k)_2]. \qquad (2)$$

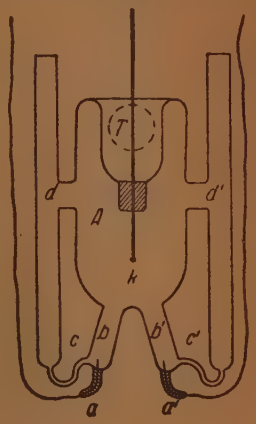


Рис. 1

В силу изложенных выше соображений коэффициенты k_1 и k_2 не одинаковы, поэтому обе прямые и не будут параллельны. Но если все токи характеристики, отвечающей второму металлу, умножить на отношение $\frac{k_1}{k_2}$, то мы получим исправленную характеристику:

$$i_2' = k_1\,[V + (V_k)_2]. \qquad (3)$$

Прямые, описываемые уравнениями (1) и (3), уже будут параллельны, причем расстояние между ними по направлению оси напряжений и будет контактным потенциалом между первым и вторым металлом.

Для подтверждений изложенных соображений нами был поставлен опыт, в котором в оба отростка b и b' был помещен один и тот же металл — олово. Опыт проведен при температуре 450° С.

Таблица 2

V	$i_{Sn(ж)_1}$	$i_{Sn(ж)_2}$	$i'_{Sn(ж)_2}$
0,0	9,4	7,5	9,6
0,5	10,6	8,6	11,0
1,0	12,6	9,7	12,4
1,5	13,9	10,8	13,8
2,0	15,2	11,9	15,2
2,5	16,5	13,1	16,7

В табл. 2 приведены измеренные на опыте анодные токи $i_{Sn(ж)_1}$ и $i_{Sn(ж)_2}$. В третьем столбце таблицы даны $i'_{Sn(ж)_2}$, пересчитанные указанным выше способом значения $i_{Sn(ж)_2}$. Легко видеть, что $i_{Sn(ж)_2}$ и $i'_{Sn(ж)_2}$ в пределах точности измерений совпадают, как это и следовало ожидать.

На рис. 2 сплошными линиями представлены обе характеристики в том виде, в каком они получаются непосредственно на опыте. Значками (×) обозначены точки, полученные пересчетом. Ясно видно, что эти точки лежат на верхней прямой.

В порядке дальнейшей проверки экспериментальной методики нами был измерен контактный потенциал между жидким и твердым оловом.

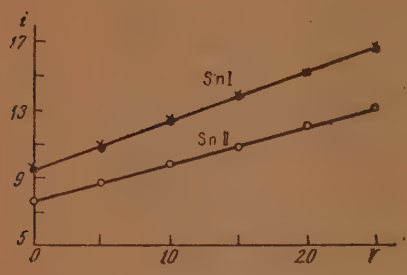


Рис. 2

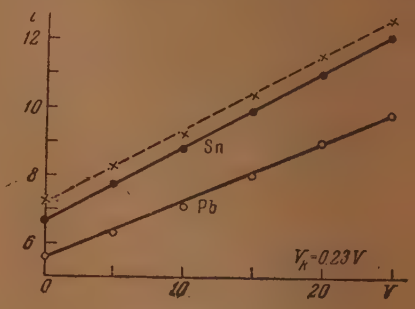


Рис. 3

В прибор помещались указанным выше путем олово и свинец. После расплавления металлов температура понижалась до 300° С; при этом свинец застывал, а олово оставалось еще жидким. При достижении указанной температуры снимались характеристики для анодов из свинца и олова. Результаты опытов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

V	$i_{Sn(ж)}$	$i_{Pb(т)}$	$i'_{Pb(т)}$
0,0	6,7	5,6	7,2
0,5	7,7	6,4	8,2
1,0	8,8	7,1	9,2
1,5	9,9	8,0	10,3
2,0	11,0	8,9	11,5
2,5	12,1	9,8	12,6

Таблица 4

V	$i_{Sn(т)}$	$i_{Pb(т)}$	$i'_{Pb(т)}$
0,0	10,4	5,4	
1,0	14,4	7,4	16,7
2,0	19,4	9,5	21,4
3,0	24,5	11,8	26,6
4,0	29,7	14,2	32,0

В этой таблице, как и во всех последующих, i' дают пересчитанные значения анодного тока. Соответствующие характеристики изображены на рис. 3, где, как и на всех последующих рисунках, характеристики, полученные непосредственно на опыте, даны сплошными линиями, а характеристика, полученная пересчетом, — пунктиром. На основании графика рис. 3 контактный потенциал между жидким оловом и твердым свинцом получается равным 0,23 V.

После того как указанные измерения были произведены, температура понижалась до комнатной, олово застывало, после чего эксперимент повторялся.

Результаты этих измерений приводятся в табл. 4 и на рис. 4.

Контактный потенциал в этом случае оказался равным 0,42 V. Если пренебречь температурной зависимостью работ выхода, — то контактный потенциал между твердым и жидким оловом получается равным 0,19 V, причем работа выхода для твердого олова больше, чем для жидкого. Полученный результат как по знаку, так и по абсолютной величине совпадает с данными других авторов.

Гетц [6] и Фаулер [7] дают 0,22 V, а Андерсон [8] 0,17 V. Опыты указанных авторов велись в глубоком вакууме и в достаточно чистых усло-

виях. Удовлетворительное совпадение наших данных с данными Гетца и Андерсона можно расценивать как указание на правильность наших измерений.

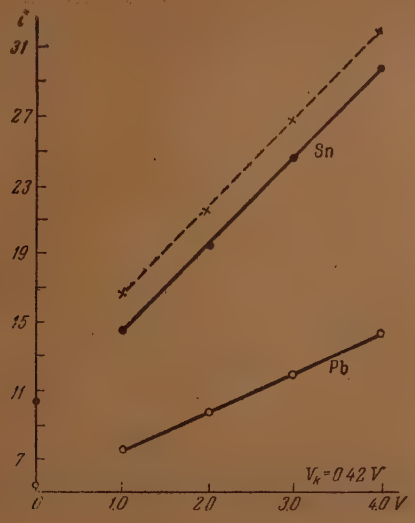


Рис. 4

Наконец, чтобы выяснить — не вносит ли каких-либо специфических ошибок применение вместо струйки покоящейся поверхности металла, нами был измерен при комнатной температуре контактный потенциал между ртутью и 12%-ной амальгамой таллия.

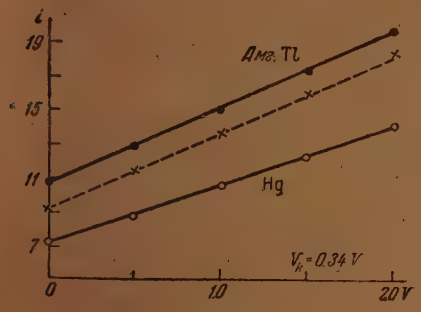


Рис. 5

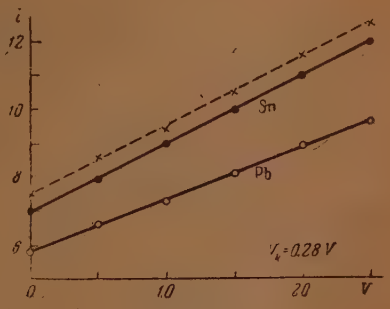


Рис. 6

Результаты измерений приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Таблица 5

V	$i_{Амг. Tl}$	i_{Hg}	i'_{Hg}
0,0	10,7	7,1	9,2
0,5	12,8	8,7	11,3
1,0	15,0	10.4	13,5
1,5	17,3	12,2	15,9
2,0	19,7	14,1	18,3

Таблица 6

V	$i_{Sn (ж)}$	$i_{Pb (ж)}$	$i'_{Pb (ж)}$
0,0	6,9	5,7	7,5
0,5	7,9	6,6	8,6
1,0	9,0	7,3	9,5
1,5	10,0	8,1	10,5
2,0	10,9	8,9	11,6
2,5	11,9	9,6	12,5

Контактный потенциал между ртутью и 12%-ной амальгамой таллия получился равным 0,34 V. Прежние наши измерения на струйке жидкого металла давали величину 0,38 V. Совпадение можно считать удовлетворительным. Следовательно, использование покоящейся поверхности жидкого металла вместо струйки, очевидно, не вносит существенных ошибок.

После проверки принятой нами методики экспериментирования были произведены основные измерения.

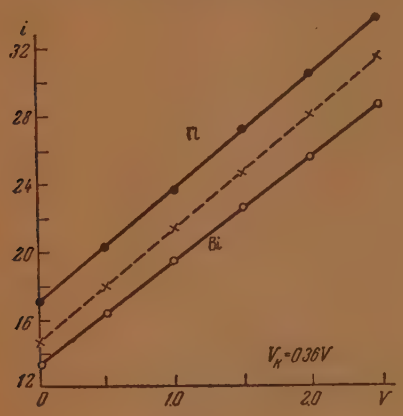


Рис. 7

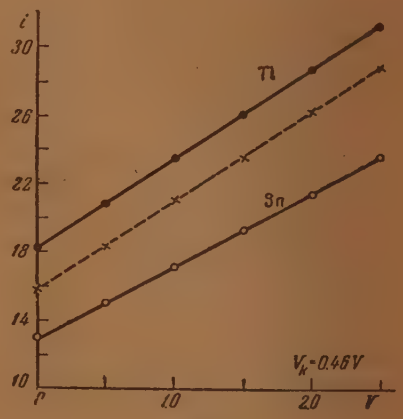


Рис. 8

Контактные потенциалы были измерены нами при 450° С для пары олово-свинец (табл. 6, рис. 6), при 350° С для пары таллий-висмут (табл. 7, рис. 7) и при 420° С для пары таллий-олово (табл. 8, рис. 8).

Таблица 7

V	i_{Tl} (ж)	Bi (ж)	i'_{Bi} (ж)
0,0	17,0	13,3	14,6
0,5	20,2	16,3	17,9
1,0	23,7	19,4	21,3
1,5	27,1	22,5	24,4
2,0	30,3	25,3	28,0
2,5	33,7	28,5	31,3

Таблица 8

V	i_{Tl} (ж)	i_{Sn} (ж)	i'_{Sn} (ж)
0,0	1[illegible],2	12,9	15,8
0,5	20,8	14,9	18,3
1,0	23,5	17,1	21,0
1,5	26,0	19,2	23,5
2,0	28,7	21,4	26,2
2,5	31,2	23,5	28,8

Контактный потенциал между свинцом и оловом был измерен нами также в условиях плохого вакуума. После того как измерения были проведены в хорошем вакууме, последний был испорчен. Давление в приборе было увеличено с $\sim 10^{-6}$ мм Hg до $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ мм, и измерения повторены при той же температуре 450° С. Результаты этого опыта даны в табл. 9 и на рис. 9.

Таблица 9

V	i_{Pb} (ж)	i_{Sn} (ж)	i'_{Sn} (ж)
0,0	5,7	4,8	5,2
0,5	6,7	5,7	6,2
1,0	7,5	6,5	7,1
1,5	8,6	7,4	8,1
2,0	9,0	8,3	9,1
2,5	10,4	9,1	9,9

Контактный потенциал получился равным 0,27 V. Таким образом, резкое ухудшение вакуума практически не сказалось на величине контактного потенциала. Очевидно, все же работы выхода для свинца и олова изменились, но изменились одинаково, благодаря чему контактный потенциал остался почти неизменным. По всей вероятности, адсорбционный эффект на обоих металлах примерно один и тот же.

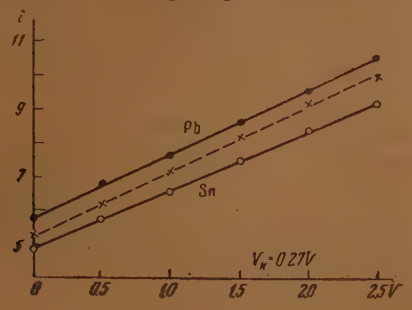


Рис. 9

В табл. 10 приведены измеренные контактные потенциалы для указанных пар металлов и разности потенциалов между электрокапиллярными максимумами для этих же пар в смеси расплавленных солей.

Таблица 10

	Sn—Pb	Bi—Tl	Sn—Tl
Разность потенциалов в электрокапиллярном максимуме	0,24	0,35	0,42
Контактная разность потенциалов	0,28	0,36	0,46

Из данных табл. 10 видно, что контактный потенциал металлов удовлетворительно, в пределах точности измерений, совпадает с разностью потенциалов в электрокапиллярных максимумах металлов.

Таким образом, теоретические соображения Фрумкина, касающиеся роли контактного потенциала металлов в образовании электродвижущей силы гальванического элемента, получили новое и, с нашей точки зрения, наиболее существенное экспериментальное подтверждение.

В соответствии с теорией Фрумкина, как справедливо указывает М. Темкин [10], ряд Вольта должен сопоставляться не с рядом напряжений, а с рядом нулевых точек. В этом, собственно говоря, и состоит решение проблемы Вольта; электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов нулевых точек металлов, образующих электроды гальванического элемента, плюс концентрационный член, обусловленный тем, что концентрация раствора около каждого из электродов элемента отличается от концентрации соответствующего нулевого раствора; при этом разность потенциалов нулевых точек близка к контактному потенциалу в вакууме и может рассматриваться как контактный потенциал в другой среде.

Вообще говоря, контактная разность потенциалов в вакууме не обязательно всегда должна совпадать с разностью потенциалов между нулевыми точками металлов. Фрумкин уже указывал, что подобное совпадение возможно только в том случае, если эффекты, связанные со специфической адсорбцией и ориентацией дипольных молекул на поверхностях

металлов, одинаковы. Однако некоторые металлы в этом отношении могут быть специфичными,— например, серебро в связи с возможностью существования оксидных пленок на его поверхности в точке нулевого заряда [11].

Возможно, конечно, что эффекты, связанные со специфической адсорбцией, и на исследованных нами металлах не одинаковы. Однако, чтобы установить это обстоятельство, требуется существенное увеличение точности измерений.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к нашей работе и ценные советы.

Выводы

1. Измерены контактные потенциалы для следующих пар металлов: олово-свинец, таллий-висмут, таллий-олово, в жидком состоянии.

2. Показано совпадение, в пределах точности измерений, контактных потенциалов с разностью потенциалов между электрокапиллярными максимумами соответствующих металлов.

Уральский филиал
Академии Наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
8.V.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, Zs. physik. Chem. **136**, 451, 1928.
2. А. Фрумкин, Электрические и электрохимические свойства металлов, Вторая конференция по физико-химическим вопросам, стр. 116, Л., 1928; см. также М. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 235, 1946.
3. С. Карпачев и А. Стромберг, ЖФХ 18, 47, 1944.
4. A. Frumkin, A Gorodetzkaja, Zs. physik. Chem. **136**, 215, 1928.
5. П. Ребиндер и Е. Венстрем, ЖФХ **19**, 1, 1945; см. также А. Фрумкин, Изв. АН, ОХН № 3, 223, 1945.
6. С. Карпачев и А. Стромберг, ЖФХ **17**, 1, 1943.
7. A. Goetz, Phys. Rev. **33**, 373, 1929.
8. R. Fowler, Phys. Rev. **38**, 45, 1931.
9. P. Anderson, Phys. Rev. **50**, 386, 1936.
10. М. Темкин, Изв. АН, ОХН № 3, 235, 1946.
11. V. Veselovsky, Acta Physico-chimica URSS **11**, 815, 1939.

АДСОРБИРУЕМОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев

Вопрос о зависимости между адсорбируемостью и физико-химическими свойствами веществ с давних пор привлекал внимание многих исследователей. Уже Соссюр [1] отметил, что газы, наиболее легко ожижающиеся, адсорбируются в больших количествах.

Аррениус [2], полагая, что процесс адсорбции обязан действию молекулярных сил, указал на параллелизм между величинами адсорбции газов и паров и аттракционной константой уравнения ван-дер-Ваальса. К аналогичному результату пришел Ильин [3], исходя из электростатической теории адсорбции.

По Гурвичу [4], объемы адсорбированных парообразных веществ в жидком состоянии при относительных давлениях, равных единице, практически одинаковы для одного и того же адсорбента. Эта закономерность вытекает из представления о капиллярной конденсации, как завершающем этапе сорбции. Эффект ультрапористости для адсорбентов с существенным объемом пор с размерами, сравнимыми с диаметрами молекул, может привести к систематическим отклонениям [5, 6].

Имгоф [7] связывал адсорбируемость с температурой кипения веществ и пришел к выводу, что адсорбируемость увеличивается по мере повышения температуры кипения веществ. Такая же зависимость позднее была отмечена Зеелигером [8] и Ремии Гене [9]. Напротив, Уразовский и Шарашенидзе [10], исследовавшие адсорбцию 17 органических паров на активном угле, не обнаружили какой-либо закономерности между адсорбируемостью и температурой кипения.

Лэмб и Кулидж [11] установили зависимость между адсорбируемостью и молярным объемом веществ в жидком состоянии. Сравнивая величины адсорбции разных паров на активном угле при 0° С и давлении 20 мм Hg, они нашли, что величины адсорбции в миллимолях уменьшаются по мере увеличения молярного объема. Эту закономерность вряд ли следует считать новой, так как при отмеченных условиях опытов величины адсорбции для изученных паров (этиловый эфир, четыреххлористый углерод и т. п.) близки к предельным, и вывод авторов вытекает из правила Гурвича о постоянстве для каждого адсорбента предельно адсорбированных объемов паров в жидком состоянии.

Зависимость адсорбируемости от критической температуры веществ была исследована Зеелигером [8], Ильиным [3], Реми и Гене [9] и Уразовским и Шарашенидзе [10]. Первые четыре автора нашли, что адсорбируемость возрастает с критической температурой; Уразовский и Шарашенидзе не наблюдали этой закономерности.

Шмидт [12], изучая вопросы адсорбции применительно к каталитическим процессам, пришел к выводу, что обнаруженная Зеелигером связь между адсорбируемостью и критической температурой должна быть также отнесена к скрытой теплоте парообразования.

Так как

$$T_{\text{кип}} \approx \frac{2}{3} T_k \quad \text{(правило Гульдберга)}, \tag{1}$$

а

$$\frac{\lambda}{T_{\text{кип}}} \approx \text{const} \quad \text{(правило Трутона)}, \tag{2}$$

то

$$\lambda = \text{const} \cdot T_k.$$

Следовательно, величина адсорбции возрастает не только с критической температурой, но и с теплотой парообразования. Для количественного выражения этой зависимости Шмидт предлагает формулу

$$\lg a = k\sqrt{\lambda} - b, \tag{3}$$

где k и b — постоянные, одинаковые для всех газов и паров при равных температуре и давлении; a — величина адсорбции.

Однако даже для исследованных Шмидтом веществ отклонения от указанной закономерности довольно значительны, так что формулу (3) следует рассматривать как весьма приближенную.

Ильин [3], а также Уразовский и Шарашенидзе [10] указали на связь адсорбируемости с диэлектрической постоянной. В гомологическом ряду веществ адсорбируемость возрастает с диэлектрической постоянной.

Аналогичную зависимость наблюдали Уразовский и Шарашенидзе при сопоставлении величин адсорбции с поверхностным натяжением.

Качественная зависимость между адсорбируемостью и упругостью насыщенного пара была найдена Реми и Гене [9]. Величины адсорбции разных паров, выраженные в миллимолях, уменьшаются по мере возрастания упругости насыщенного пара, причем экспериментальные точки для десяти изученных паров ложатся на плавную кривую.

Трутон и Пуль [13], Мак Бэн [14] и Дубинин [15] указали на закономерности в температурной зависимости адсорбции. Для разных температур величины адсорбции пара в первом приближении одинаковы при равных относительных давлениях. Опытные данные Дубинина и Чмутова [15] для адсорбции бензола на угле при температурах 20, 30 и 50°, Кулиджа [16] для адсорбции воды в пределах температур от + 20 до — 30°, Камерона и Рейерсона [17] для адсорбции брома на силикагеле в пределах температур от 58 до 137,7° подтверждают это правило, однако по опытам Рейерсона и Беммельс [19] для хлора наблюдаются отклонения.

Кассель и Залдит [19]. Мак Бэн [14], Пирс и Гансон [20] рассмотрели зависимость адсорбируемости от величины дипольного момента, причем какой-либо закономерности не было найдено.

Кассель и Залдит отметили, что адсорбируемость растет с молекулярной рефракцией [19].

Ледерер [21], Петерс и Ломар [22] высказали предположение, что при соответственных условиях, т. е. при одинаковых T/T_k и p/p_k величины адсорбции должны быть равны для разных паров. Отсутствие необходимых опытных данных не позволило им произвести проверку этого допущения. В настоящее время таких данных также немного. С некоторым приближением можно воспользоваться опытными данными Рейерсона и Беммельс [18, 23] по адсорбции галоидов и галоидводородов на силикагеле. Нами были сделаны необходимые вычисления, причем предположение о равенстве величин адсорбции при соответственных температурах и давлениях не подтвердилось.

Шильс [24], Пирс и Эверзоль [25], Пирс и Джонстон [26] пытались установить связь между адсорбируемостью и структурой молекул. Однако эти попытки также не привели к желаемым результатам. Каутский

и Грейф [27] исследовали адсорбцию низших углеводородов жирного ряда и указали, что адсорбируемость растет с длиной цепи.

Таким образом, в результате многочисленных попыток связать адсорбируемость веществ с физико-химическими константами были получены лишь некоторые эмпирические закономерности, которые охватывают сравнительно небольшой круг веществ (обычно это гомологический ряд) и могут характеризовать адсорбируемость лишь в грубом качественном приближении.

Легко показать, что многие «новые» закономерности по существу повторяют старые, известные ранее, поскольку физические константы связаны друг с другом и могут быть выражены друг через друга. Например, если принять критическую температуру за физическую константу, определяющую адсорбируемость, то ряд отмеченных закономерностей может быть сведен к критической температуре или к какой-либо другой константе.

Так, температура кипения легко выражается через критическую температуру с помощью правила Гульдберга

$$T_{\text{кип}} \approx \frac{2}{3} T_k.$$

Ливингстон [28] тщательно исследовал соотношение между $T_{\text{кип}}$ и T_k и нашел, что уравнение

$$T_k = A + BT_{\text{кип}} \tag{4}$$

хорошо выполняется для большого круга веществ. Константы A и B постоянны в пределах гомологического ряда и изменяются при переходе к другому ряду. Таким образом, если адсорбируемость растет с критической температурой, то она должна возрастать и с температурой кипения.

Связь скрытой теплоты парообразования с критической температурой была рассмотрена в исследовании Шмидта.

Имгоф, обратив внимание на зависимость адсорбируемости от температуры кипения, исследует в этой связи физические свойства веществ, которые могут быть выражены через температуру кипения. Он приводит, например, уравнение, связывающее коэффициент преломления с температурой кипения:

$$n = 1 + kT_{\text{кип.}} \tag{5}$$

Так как по Максвеллу

$$n^2 \approx \varepsilon, \tag{6}$$

то в связи с формулой (4)

$$\varepsilon = \sqrt{A' + B' t_k}, \tag{7}$$

т. е. диэлектрическая постоянная растет с увеличением критической температуры. Таким образом, если адсорбируемость возрастает с критической температурой, то она должна расти и с диэлектрической постоянной.

Связь аттракционной константы $\bar{a}$ уравнения ван-дер-Ваальса с критической температурой непосредственно вытекает из самого уравнения ван-дер-Ваальса:

$$\bar{a} = \frac{27}{8} bRT_k, \tag{8}$$

где b — постоянная уравнения ван-дер-Ваальса; R — газовая постоянная; или, объединяя постоянные,

$$\bar{a} = BT_k. \tag{9}$$

Следовательно, и в данном случае мы получаем параллельное изменение аттракционной константы и критической температуры.

Ван [29] выражает зависимость между критической температурой и молекулярной рефракцией уравнением

$$Re = C + Dl_k. \tag{10}$$

Таким образом, адсорбируемость изменяется с молекулярной рефракцией — аналогично изменению адсорбируемости с критической температурой.

Приведенных примеров достаточно для иллюстрации зависимости между рядом физических констант. Поэтому в таких случаях качественной или полуколичественной зависимости адсорбируемости от одной из констант соответствует аналогичная зависимость для других констант.

Почти все исследователи под адсорбируемостью парообразных веществ подразумевают величины адсорбции при определенных условиях, характеризующих адсорбционное равновесие, т. е. при заданных температуре и давлении. Однако такое представление об адсорбируемости односторонне, так как для различных паров на одном и том же адсорбенте обычно наблюдается различная зависимость величин адсорбции от концентрации. Нередки случаи пересечения изотерм. Следовательно, адсорбируемость парообразных веществ должна определяться всей изотермой адсорбции и, в более общем случае, термическим уравнением адсорбции. Для относительно мелкопористых адсорбентов, например, активных углей, форма изотермы тесно связана со структурой адсорбентов, являющейся частной характеристикой каждого образца. Поэтому вопрос о связи адсорбируемости парообразных веществ и их физических констант даже для определенного адсорбента не может быть решен вне связи со структурной характеристикой адсорбента, определяющей зависимость адсорбции каждого пара от температуры и концентрации.

Рассмотрение в этом более широком аспекте проблемы адсорбируемости паров в связи с их физическими константами с теоретической и экспериментальной точек зрения и составляет основную цель этой серии наших работ.

Экспериментальная часть

Для опытов применялись два образца угля, полученные активированием в лабораторных условиях водяным паром угля из скорлупы грецких орехов (I) и гранул из антрацитовой пыли и древесной смолы в качестве связующего вещества (II). После дробления фракции углей с размером зерен 0,75—1,25 мм обеззоливались обработкой соляной кислотой при кипячении с последующим тщательным отмыванием дестиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Зольность высушенных углей составляла для угля (I) —0,23% и угля (II) —1,18%. Угли сохранялись в запаянных пробирках.

Измерение изотерм адсорбции на предварительно эвакуированных углях производилась по методу сорбционных весов на приборе в варианте Чмутова с четырьмя сорбционными трубками с весами, позволяющими проводить одновременно определение четырех изотерм. Устройство прибора описано ранее [5]; поэтому мы ограничимся описанием некоторых дополнений, внесенных в схему прибора (рис. 1).

Трубки с сорбционными весами были погружены в водяной термостат, в котором поддерживалась температура 20±0,05° С. Во избежание конденсации пара на стенках аппаратуры вне водяного термостата при относительных давлениях, близких к единице, весь прибор помещался в воздушный термостат с практически постоянной температурой 25° С. В передней стенке воздушного термостата имелись окна для наблюдения за сорбционными весами.

Отсчет удлинения спиралек сорбционных весов производился относительно «указателей», введенных внутрь трубок. Для более наглядного

представления об этом способе отсчета сорбционные весы и «указатель» схематически изображены на рис. 2,*а*. «Указатель» *3* изготовлен в виде тонкой стеклянной палочки, верхний конец которой припаян к пробке, а нижний оплавлен в виде шарика. Стеклянная нить *4*, на которой висит чашечка *5* с сорбентом, представляет собою тонкий капилляр, внутри которого находятся еще более тонкие стеклянные стерженьки с оплавленными концами (пять, шесть штук). Эти маленькие «гантели» имели длину 6—7 мм. В увеличенном виде нить изображена на рис. 2, *б*. Нить и шарик «указателя» располагались в одной плоскости, перпендикулярной к линии

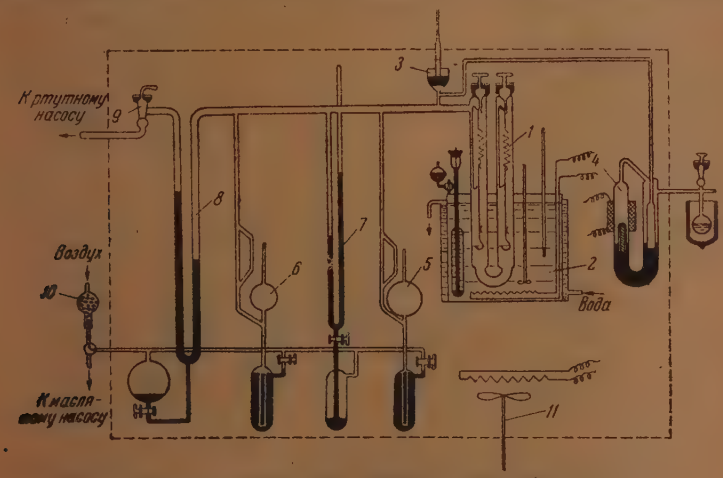


Рис. 1. Схема прибора для измерения адсорбции паров:

1 — сорбционные трубки; *2* — водяной термостат; *3* — дозирующая воронка с исследуемой жидкостью; *4* — электромагнитный дозер; *5* — *6* — манометры Мак-Леода I и II; *7* — ртутный манометр; *8* — ртутный затвор; *9* — запорный кран; *10* — хлоркальциевая трубка; *11* — вентилятор

наблюдения. Это позволяло, пользуясь катетометром с фокусным расстоянием 12 см, видеть их одинаково отчетливо. Удлинение кварцевых спиралек по мере сорбции измерялось с помощью окулярного микрометра, которым был снабжен катетометр. Окулярный микрометр имел шкалу делений с ценой 0,01 мм и общий ход микрометрического винта 8 мм. Цена одного деления окулярного микрометра для разных спиралек составляла от 0,04 до 0,06 мг.

Манометрическая часть включала два манометра Мак Леода и один обычный ртутный. Один манометр Мак Леода охватывал интервал давлений от 10^{-5} до 10^{-2} мм, другой — от 10^{-3} до 0,5 мм Hg, обычный манометр — от 0,1 до 760 мм Hg. Таким образом, «стыки» интервалов давления перекрывались одновременно двумя манометрами.

Впуск пара в систему производился либо так, как описано ранее [5], либо с помощью электромагнитного дозера. Последний применялся в работе с низкокипящими жидкостями. Схема электромагнитного дозера приведена на рис. 3. Исследуемая жидкость наливалась через воронку в колбочку 5 и пары ее заполняли пространство *а* дозера. Это пространство отключено от вакуумной системы прибора, так как пористое дно трубки *1* погружено в ртутный затвор. При замыкании электрической цепи электромагнит втягивает поплавок *3* (железный стержень, запаянный в стеклянную пробирку) и уровень ртути в обоих коленах сосуда *2* понижается. Пористое дно трубки *1* выходит из ртути и пары исследуемой жидкости проходят в адсорбционную систему. Количество впускаемого пара регулируется временем замыкания электрической цепи. Под колбочку подставлялся дьюаровский сосуд с охлаждающей смесью. Для того чтобы удалить воздух, растворенный в жидкости, а также из пространства *а*, дозер во

время эвакуирования угля включался на некоторое время в вакуумную систему прибора.

Перед опытом адсорбционная система эвакуировалась трехступенчатым металлическим ртутным насосом высокой производительности в течение 4 часов при одновременном нагревании сорбционных трубок до 450° С. Воспроизводимость параллельных опытов как на неизменных, так и на новых навесках углей не оставляла желать лучшего.

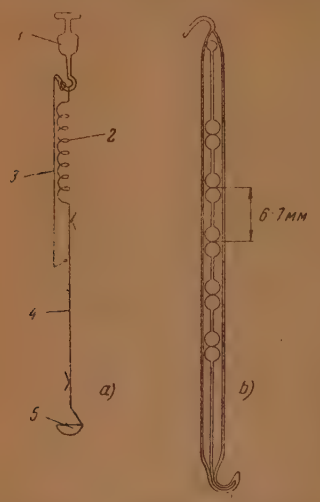


Рис. 2. Устройство «указателя»:

1 — пробка с крючком для подвески спиральки и указателя; 2 — кварцевая спираль; 3 — «указатель»; 4 — стеклянная нить (справа в увеличенном виде (b)); 5 — чашечка с сорбентом

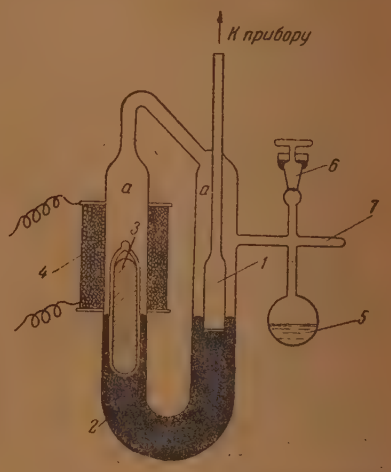


Рис. 3. Схема электромагнитного дозера:

1 — трубка с пористым дном; 2 — U-образный сосуд; 3 — поплавок (железный стержень, запаянный в пробирку); 4 — электромагнит; 5 — колбочка с исследуемой жидкостью; 6 — пробка с ртутным затвором; 7 — отросток для присоединения к газометру при работе с газами

Для адсорбционных измерений применялись следующие вещества: бензол, толуол, *n*-пентан, *n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, метиловый спирт, муравьиная кислота, уксусная кислота, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый этил, бромистый метил и вода.

Бензол, толуол, метиловый спирт, хлористый этил, бромистый метил и вода высокой степени чистоты были специально приготовлены для физико-химических исследований. Остальные вещества представляли химически чистые реактивы Кальбаума.

Результаты опытов представлены в виде графиков на рис. 4 и 5 в полулогарифмической шкале. Величины адсорбции выражены в миллимолях на грамм адсорбента, а равновесные давления — в миллиметрах ртутного столба.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные для представителей разных гомологических рядов позволяют проверить справедливость отмеченных выше закономерностей между адсорбируемостью и физико-химическими свойствами веществ.

В табл. 1 величины адсорбции исследованных паров для равновесных давлений 10 мм Hg сопоставлены с температурами кипения соответствующих жидкостей при нормальном давлении. Из таблицы видно, что никакого параллелизма между адсорбируемостью и температурой кипения не существует. Нет также закономерной связи адсорбируемости с другими физическими константами, в чем нетрудно убедиться, сравнивая величины

адсорбции с той или иной константой. Сводка наиболее важных физико-химических констант, использованных разными авторами в качестве критериев адсорбируемости, дана в табл. 2.

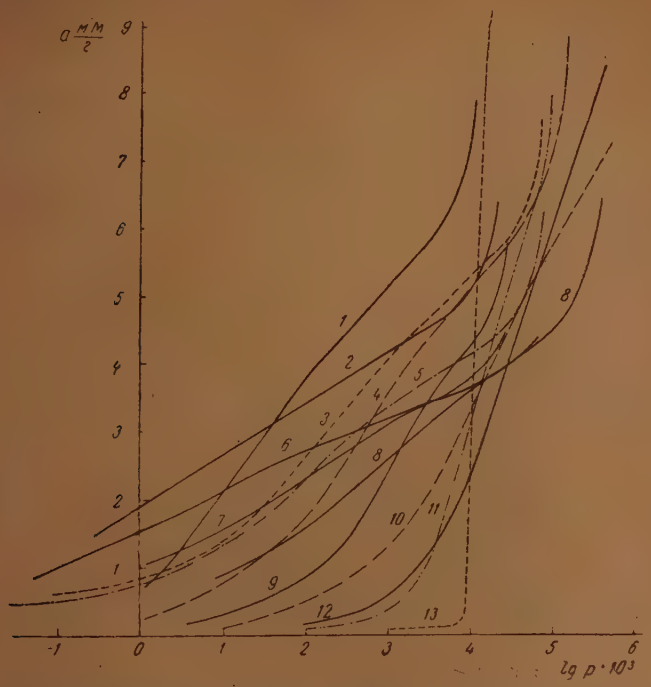


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров на угле I:

1 — уксусная кислота; *2* — толуол; *3* — бензол; *4* — хлороформ; *5* — циклогексан; *6* — *n*-гептан; *7* — *n*-гексан; *8* — пентан; *9* — муравьиная кислота; *10* — хлористый этил; *11* — метиловый спирт; *12* — бромистый метил; *13* — вода. Масштаб для воды нужно увеличить в 3 раза, для метилового спирта и муравьиной кислоты в 2 раза

Таблица 1

Сопоставление величин адсорбции с температурой кипения

Адсорбируемое вещество	Температура кипения °С	Величина адсорбции в мМ/г при равновесном давлении 10 мм Hg	
		уголь I	уголь II
Бромистый метил	4,5	2,37	1,73
Хлористый этил	13,1	3,30	2,55
n-Пентан	36,2	3,65	2,76
Хлороформ	61,2	5,17	4,05
Метиловый спирт	64,7	6,48	4,82
n-Гексан	68,9	3,71	2,95
Четыреххлористый углерод	76,8	—	3,93
Бензол	80,2	5,28	4,20
Циклогексан	80,8	4,15	3,30
n-Гептан	98,4	3,75	2,93
Вода	100,0	8,45	6,89
Муравьиная кислота *	100,8	8,67	6,56
Толуол	110,3	5,10	3,80
Уксусная кислота *	118,1	7,13	5,00

* Степень ассоциации муравьиной и уксусной кислот в адсорбированном слое принималась равной 0,5.

Рассматривая графики, приведенные на рис. 4 и 5, легко заметить, что кривые не являются аффинными относительно оси давлений, т. е. отношения величин адсорбции для разных паров не постоянны, а изменяются с давлением. Следовательно, величины адсорбции, взятые при ка-

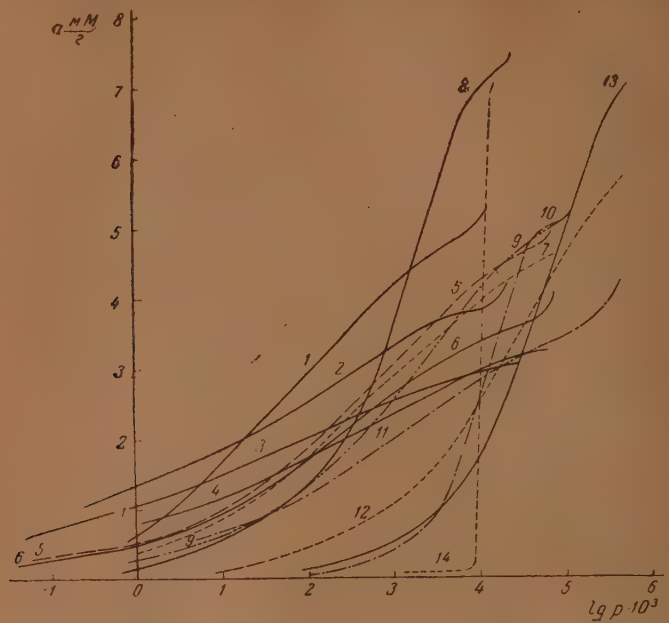


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров на угле II:

1 — уксусная кислота; *3* — толуол; *2* — *n*-гептан; *4* — *n*-гексан; *5* — бензол; *6* — циклогексан; *7* — четыреххлористый углерод; *8* — муравьиная кислота; *9* — хлороформ; *10* — метиловый спирт; *11* — *n*-пентан; *12* — хлористый этил; *13* — бромистый метил; *14* — вода. Масштаб для воды нужно увеличить в 3 раза, для метилового спирта в 2 раза

Таблица 2

Важнейшие физико-химические константы исследованных веществ

Вещество	Температура кипения °C	Критическая температура °C	Постоянная уравнения ван-дер-Ваальса $a \cdot 10^6$	Скрытая теплота испарения при 20 °C λ кал/моль	Упругость насыщенного пара при 20°C P в мм Hg	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$	Поверхностное натяжение при 20°C σ дин/см	Диэлектрическая постоянная ε при 20°C	Молекулярная рефракция Re
Бромистый метил	4,5	194	—	5720*	1400	1,80	—	1,01	—
Хлористый метил	13,1	187,2	2234	5900	996,2	2,00	—	—	—
n-Пентан	36,2	197,2	3788	6300	420,2	0	—	1,84	25,28
Хлороформ	61,2	263,0	2930	7970	158,4	1,05	27,1	5,05	21,40
Метиловый спирт	64,7	240,0	2078	9130	95	1,67	22,6	33,7	8,23
n-Гексан	68,9	234,5	4861	7500	120	0	18,4	1,87	29,8
Четыреххлористый углерод	76,8	283,2	3892	7970	91	0	25,7	2,24	26,51
Бензол	80,2	288,5	3588	8120	74,7	0	28,8	2,28	26,18
Циклогексан	80,8	281,0	4347	7980	76,9	0	26,5	2,05	29,38
n-Гептан	98,4	266,9	6280	9000	35,5	0	—	1,92	34,5
Вода	100,0	374,0	1149	10500	17,5	1,84	73,1	80,1	3,71
Муравьиная кислота	100,8	—	—	4690	32,0	1,19	37,6	40,0	8,57
Толуол	110,3	320,6	4795	9500	21,6	0,4	28,2	2,39	31,06
Уксусная кислота	118,1	321,6	3505	6650	11,2	1,40	23,5	6,4	12,99

* При температуре 3,7°C.

ком-либо частном давлении не могут служить характеристиками адсорбируемости веществ. В самом деле, на основании табл. 1 можно было бы предполагать, что пары метилового спирта адсорбируются лучше бензола в 1,1 раза, но если сравнить величины адсорбции при равновесном давлении 0,1 мм Hg, то оказывается, что пары бензола адсорбируются почти в 12 раз лучше метилового спирта. Таким образом, в зависимости от величины давления, при котором производится оценка адсорбируемости веществ, мы придем к совершенно различным результатам. Изменение отношений величины адсорбции с давлением наблюдается не только для паров бензола и метилового спирта, но и для всех исследованных парообразных веществ. В качестве иллюстрации к сказанному может служить табл. 3, в которой приведены величины адсорбции на угле II для равновесных давлений 0,1, 1 и 10 мм Hg.

Таблица 3

Роль давления в оценке адсорбируемости

Адсорбируемое вещество	Величина адсорбции на угле II в мМ/г при равновесных давлениях		
	$p = 0{,}1$ мм Hg	$p = 1{,}0$ мм Hg	$p = 10{,}0$ мм Hg
Бромистый метил	0,13	0,50	1,73
Хлористый этил	0,40	1,10	2,55
n-Пентан	1,18	1,95	2,76
Хлороформ	1,30	2,57	4,05
Метиловый спирт	0,16	0,80	4,82
n-Гексан	1,73	2,33	2,95
Четыреххлористый углерод	1,77	2,85	3,93
Бензол	1,87	3,05	4,20
Циклогексан	1,70	2,55	3,30
n-Гептан	1,99	2,46	2,93
Вода	—	0,23	6,89
Муравьиная кислота	1,33	3,56	6,86
Толуол	2,52	3,20	3,80
Уксусная кислота	2,90	4,10	5,00

На основании изложенного мы считаем, что способ оценки адсобируемости веществ путем сравнения величин адсорбции при каком-либо частном давлении с той или иной физической константой ни в коей мере не отвечает действительной характеристике адсорбируемости. Мы покажем в дальнейших сообщениях, что одна физико-химическая константа вообще не может определять адсорбируемость парообразных веществ.

Выводы

1. Дан краткий обзор работ по вопросу о связи адсорбируемости с физико-химическими константами.

2. Исследованы изотермы адсорбции паров бензола, толуола, *n*-пентана, *n*-гексана, циклогексана, *n*-гептана, метилового спирта, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, четыреххлористого углерода, хлороформа, хлористого этила, бромистого метила и воды на двух образцах активных углей при температуре 20° С в пределах равновесных давлений от 10^{-4} мм Hg до давления насыщения.

3. Показано, что отмеченные в литературе закономерности по связи адсорбируемости с физико-химическими константами парообразных веществ не соблюдаются при адсорбции паров представителей разных гомологических рядов.

4. Величины адсорбции паров, взятые при некоторых равных частных давлениях, не могут служить в качестве характеристик адсорбируе-

мости веществ. Правильное представление об адсорбируемости может дать лишь полная изотерма.

5. Отмечена роль равновесного давления в оценке адсорбируемости.

Москва

Поступила
17.III.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. T. de Saussure, Ann. d. Phys. **47**, 113, 1814.
2. S. Arrhenius, Medd. Nobelinst. **2**, 7, 1911.
3. Б. Ильин, Молекулярные силы и их электрическая природа, ГИЗ, 1929.
4. Л. Гурвич, ЖФХО **47**, 805 1915.
5. М. Дубинин и Е. Заверина, Acta Physico-chimica URSS **4**, 647, 1936
6. D. Broada. A. Foster, J. Chem. Soc. Lond. 369, 1945.
7. A. Imhof, Zs. phys. Chem. **91**, 431, 1916.
8. R. Seeliger, Phys. Zs. **22**, 565, 1921.
9. H. Remy u. W. Hene, Kolloid Z. **61**, 313, 1932.
10. С. Уразовский и С. Шарашенидзе, Укр. Химічн. журн. **10**, 152, 1935.
11. A. Lamba. A. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1160, 1920.
12. O. Schmidt, Zs. phys. Chem. **133**, 263, 1928.
13. F. Troutona. B. Pool, Proc. Roy. Soc. Lond.(A) **77**, 292, 1906.
14. J. McBain, The sorption of gases and vapours by solids, London, 1932.
15. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
16. A. Coolidge, J. Am. Chem. Soc. **49**, 712, 1927.
17. A. Camerona. L. Reyerson, J. Phys. Chem. **39**, 169, 1935.
18. L. Reyersona. C. Bemmels, J. Phys. Chem. **46**, 31, 1942.
19 H. Casselu. F. Salditt, Zs. phys. Chem.(A) **155**, 321, 1931.
20. J. Pearce a. A. Hanson, J. Phys. Chem. **39**, 679, 1935.
21. E. Lederer, Kolloid Z. **61**, 323, 1932.
22. K. Petersu. W. Lohmar, Zs. phys. Chem. (A) **180**, 79, 1937.
23. L. Reyersona. C. Bemmels, J. Phys. Chem. **46**, 35, 1942.
24. D. Schiels, J. Phys. Chem. **33**, 1386, 1929.
25. J. Pearce a. J. Eversole, J. Phys. Chem. **38**, 383, 1934.
26. J. Pearce a. H. Johnstone, J. Phys. Chem. **34**, 1260, 1930.
27. H. Kautskyu. F. Greiff, Zs. anorg. .nd allg. Chem. **236**, 124, 1938.
28. R. Livingston, J. Phys. Chem. 46, 341, 1942.
29. S. Wan, J. Phys. Chem. **45**, 903, 1941.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА СИЛИКАГЕЛЕ

*А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова**

При термодинамической обработке результатов адсорбционных измерений можно определить три важных свойства адсорбционной системы: изменение свободной энергии или максимальную работу адсорбционного процесса, изменение полной энергии или тепловой эффект его и изменение «поверхностного натяжения». Первая величина — работа образования адсорбционного слоя — определяет положение адсорбционного равновесия при заданном и сходном состоянии системы; исследование ее зависимости от природы и структуры взаимодействующих веществ, а также от температуры должно привести к установлению рационального критерия адсорбируемости, подобно термодинамическому критерию направления и равновесия химических реакций. Вторая величина — теплота образования адсорбционного слоя — очень важна для проверки выводов теории адсорбционных сил и исследования «энергетического рельефа» поверхности адсорбента. Третья величина — изменение поверхностного натяжения у адсорбирующей поверхности — представляет большой интерес для исследования состояния адсорбционных слоев, так как она может быть интерпретирована как поверхностное давление двумерной пленки. Эти три величины, конечно, тесно связаны между собой и с рядом других термодинамических свойств адсорбционных слоев: теплоемкостью, сжимаемостью, плотностью и т. п. Эта связь частично установлена**, однако в этом направлении предстоит проделать большую работу как по развитию термодинамического метода, так и по обработке уже имеющихся и по получению новых экспериментальных данных.

Еще в 1918 г. Вильямс [2] открыл путь для вычисления изменения поверхностного натяжения из изотермы адсорбции паров на твердых телах путем интегрирования уравнения Гиббса.

Однако только в 30-х годах аналогичное уравнение было применено к обработке изотерм адсорбции паров Бэнхэмом и его сотрудниками [3], а также Пальмером [4]. Эти авторы интерпретировали величину $\sigma_1 - \sigma$, где σ_1 — поверхностное «натяжение» чистого адсорбента, а σ — то же для адсорбента на границе с газом, как поверхностное давление адсорбционной пленки π. Аналогичным уравнением пользовался Лангмюр [5], исследуя свойства адсорбционных пленок цезия на вольфраме. Возможность вычисления π из изотерм адсорбции на твердых телах использовали далее Грэгг [6], Бойд и Ливингстон [7], Армбрастер и Остин [8], Гаркинс и Юра [9] и Бал [10], вычислившие сопровождающее адсорбцию изменение σ при различных величинах адсорбции. В последнее время в работах Гаркинса, Юра и их сотрудников [11, 12, 13] этот путь был использован для суждения о возможных фазовых превращениях в адсорбционных пленках.

---

* В работе принимала участие Т. Н. Никитина.

Настоящая работа составляет первую часть исследования структуры и адсорбционных свойств алюмосиликатных катализаторов, поставленного по предложению проф. А. В. Фроста.

** Обзор работ по термодинамике адсорбционных процессов дан одним из авторов в 1946 г. [1].

Почти во всех этих работах величина $\pi = \sigma_1 - \sigma$ отождествлялась с изменением свободной энергии адсорбционного процесса. Одним из авторов настоящей статьи было показано [14, 15, 16, 17], что равенство $\sigma_1 - \sigma$ и работы адсорбционного процесса A имеет место лишь в отдельных частных случаях, так как величина A связана с π уравнением:

$$A = s\pi + xRT \ln \frac{p_0}{p}, \tag{1}$$

где s — удельная поверхность; x — адсорбция; p — равновесное давление пара; p_0 — давление пара в начальном состоянии. Величина $\pi = \sigma_1 - \sigma$ вполне определяется состоянием равновесия, величина изменения свободной энергии адсорбционного процесса A зависит от исходного состояния системы (через p_0). Различие между свойствами A и π становится особенно ярким для соответствующих дифференциальных молярных величин в области малых значений адсорбции, где $A_x = \frac{\partial A}{\partial x} = RT \ln \frac{p_0}{p}$ резко зависит, а $s\frac{\partial \pi}{\partial x} = RT$ совсем не зависит от природы адсорбента и адсорбируемого вещества. Кроме того, в этой области, при данной величине адсорбции, π растет с температурой, а A падает. Это различие было найдено одним из авторов настоящей работы в 1940 г. [14] и продемонстрировано им недавно [17] на изученном Гаркинсом и Юра [9] примере адсорбции водяного пара на окиси титана.

Величина π только в частных случаях $p = p_0$ совпадает с работой адсорбционного процесса. Ее определение из изотерм адсорбции представляет тем не менее интерес для изучения состояния адсорбированных пленок на твердых телах. Наличие неоднородностей поверхности твердых адсорбентов может привести при этом к значительным осложнениям, так как свойства пленки будут меняться вдоль поверхности. Возникает известное сомнение в значении величин π, определяемых по (1) из суммарной изотермы, измеряемой на опыте, в случае неоднородных поверхностей. Детальное исследование этих вопросов, предпринятое в нашей лаборатории, представляет, однако, большие трудности и требует подробного экспериментального исследования геометрических и энергетических свойств поверхности.

В настоящей работе сделана попытка исследования работы и теплоты адсорбции, а также состояния адсорбционных пленок без учета влияния возможной неоднородности поверхности на крупнопористом силикагеле в случае адсорбции паров воды, метилового спирта и n-гептана.

Исследуя изотермы адсорбции и теплоты смачивания, мы получаем количества адсорбированного вещества, а также величины работы и теплоты адсорбции в расчете на 1 г адсорбента. Эти величины, очевидно, имеют лишь относительное значение и не позволяют сравнивать количественно свойства разных адсорбентов. Поэтому мы сделали попытку определить удельную поверхность независимыми методами, с тем чтобы отнести эти величины к единице поверхности адсорбента. Последнее важно и для исследования состояния адсорбционной пленки. Однако и такие, отнесенные к единице поверхности, величины, помимо химического характера поверхности, могут зависеть еще от ее геометрической структуры, вследствие чего необходимо хотя бы приближенно исследовать эту структуру. Исследования удельной поверхности и структуры пор вызываются необходимостью учитывать в термодинамике адсорбции на твердых телах размеры и форму адсорбирующей поверхности.

Экспериментальная часть

Установка для исследования изотерм адсорбции паров состояла из трех частей: измерительной, заготовительной и насосной. В измерительной

ную часть входили две трубки с кварцевыми весами Мак Бэна — Бакра, подвешенными на шлифах и снабженными реперами [18] для отсчета их растяжений катетометром, а также манометр Мак Леода и U-образный*. Эта часть установки была ртутным затвором отделена от заготовительной части, состоявшей из трубки, отделенной специальными ртутными затворами от ампул с жидкостями и от насосной части, состоявшей из высоковакуумного насоса Лангмюра и масляного форвакуумного насоса. Трубки с весами отделялись от установки тампоном из золотых стружек для предохранения адсорбентов от адсорбции паров ртути [20].

Чистые жидкости откачивались при повторном охлаждении жидким воздухом, а адсорбенты на кварцевых весах — при прогревании в печи при 400° до давления меньше 10^{-5} мм Hg. При проведении адсорбционного опыта пары жидкости вводились в нужном количестве в заготовительное пространство, откуда они выпускались в измерительную часть. В десорбционных опытах при надлежащем охлаждении ампулы происходило обратное.

Теплоты смачивания определялись при 20° С в электрическом калориметре с автоматическим управлением адиабатической оболочки (калориметр будет детально описан в специальном сообщении). Измерительным термометром служил термометр сопротивления с чувствительностью в $2 \cdot 10^{-5}$°. Теплоемкость измерялась с помощью электрического нагревателя и компенсационной установки — несколько раз в каждом опыте. В опытах с водой мы получали совпадение отдельных измерений теплоемкости в пределах 0,1%. В опытах с летучими органическими жидкостями получалось несколько худшее совпадение, например для метилового спирта ± 0,2—0,5% и для гептана ± 0,4%.

Адсорбент засыпался в ампулы с тонким донышком и верхом, которые припаивались к высоковакуумной установке и откачивались при 350° в течение трех дней до давления, не превышавшего 10^{-5} мм Hg. Затем ампулы отпаивались, вставлялись в специальные приспособления для раздавливания и вводились в жидкость в калориметре. После длительного выдерживания в нужный момент нажатием на выходящую наружу из крышки калориметра ручку бойка они разбивались одновременно сверху и снизу, что обеспечивало полное высыпание адсорбента из ампулы и быстрое завершение главного периода калориметрического опыта. Точная навеска адсорбента в ампуле определялась с поправкой на потерю при откачке, которая находилась взвешиванием нескольких ампул с силикагелем (с приведением к весу в пустоте) и взвешиванием стекла после их вскрытия и удаления силикагеля.

Помимо этого, мы определяли теплоту смачивания силикагеля, поглотившего определенное количество паров адсорбированного вещества. В этом случае ампулы припаивались к адсорбционной установке рядом с весами Мак Бэна, откачивались в печи вместе с навесками на чашечках этих весов, выдерживались в термостате и отпаивались по достижении соответствующей точки на изотерме. Каждый раз производилось не менее четырех отдельных измерений теплоты смачивания, удовлетворительно сходившихся между собою; например, в случае воды мы получили 15,5; 15,9; 15,8 и 15,7 — в среднем 15,7 ± 0,1 кал/г. В случае летучих жидкостей совпадение было несколько худшим, но расхождение не превышало 0,2—0,5 кал/г.

Помимо обычной очистки, метиловый спирт перегонялся над магнием на двухметровой колонне с вакуумной рубашкой, а гептан заливался в калориметр через воронку с длинной трубкой, заполненной сухим чистым силикагелем. Повторные разбивания ампул в калориметре с гептаном не дали хода величин теплот смачивания, что указывало на достаточную

* В опытах с гептаном применялись шлифы без смазки, залитые ртутью, как в опытах Дубинина и Завериной [19].

чистоту гептана [21, 22]. В случае воды и метилового спирта выделение тепла заканчивалось в течение 1—2 мин. В случае же гептана оно растягивалось на 15—20 мин.

Для возможно более надежного определения удельной поверхности мы применяли крупнопористый силикагель, полученный промыванием соляной кислотой и водой продажного силикагеля Воскресенского завода и последующим прокаливанием его при 500°. Этот силикагель содержал

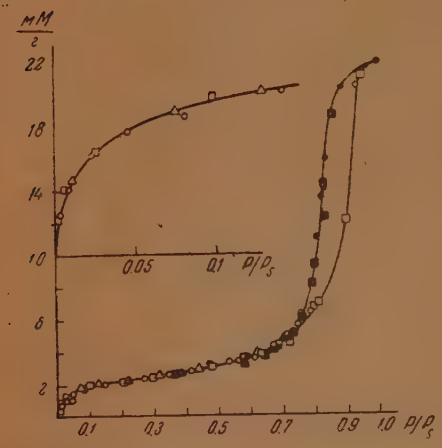


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров метилового спирта на силикагеле при 20°. Отдельно в крупном масштабе дано начало изотермы при низких относительных давлениях (p/p_s); адсорбция выражена в миллимолях на грамм. Разные обозначения точек соответствуют разным сериям опытов. Черные точки — десорбционные

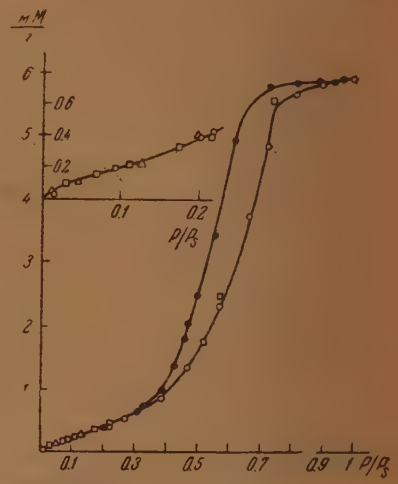


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров n-гептана на силикагеле при 20°. Отдельно в крупном масштабе дано начало изотермы при низких относительных давлениях (p/p_s); адсорбция выражена в миллимолях на грамм. Разные обозначения точек соответствуют разным сериям опытов. Черные точки — десорбционные.

1,67% структурной воды; при испарении с фтористоводородной кислотой оставалось не более 0,06% первоначального его веса. Этот же препарат был применен ранее в работе Грязнова, Коробова и Фроста [23].

Результаты измерений

Изотермы адсорбции

На рис. 1 и 2 приведены изотермы адсорбции паров метилового спирта и гептана на силикагеле, снятые при 20°, а на рис. 3 — изотерма адсорбции паров воды, снятая при 14°. По оси ордината—дсорбция, выраженная в миллимолях на грамм, по оси абсцисс—относительное давление p/p_0. Изотермы при других температурах имеют анологичный вид. На рис. 4 приведены изотермы адсорбции паров метилового спирта при разных температурах в начальной области (для большей четкости в функции абсолютных значений давления паров в мм Hg).

Все изотермы имеют ярко выраженный и хорошо воспроизводимый сорбционный гистерезис, свидетельствующий о капиллярной конденсации в «открытых» или «бутылкообразных» порах [24, 25]. В первой, чисто адсорбционной части на форму изотермы резко влияет природа адсорбирующихся молекул. Изотермы полярных веществ соответствуют типу II по классификации Брунауера [26]; изотерма неполярного углеводорода — n-гептана — типу III. Это связано с величинами теплот

адсорбции, которые велики для метилового спирта и воды и малы для гептана.

Теплоты смачивания

Результаты измерений теплот смачивания силикагеля различными жидкостями сведены в табл. 1.

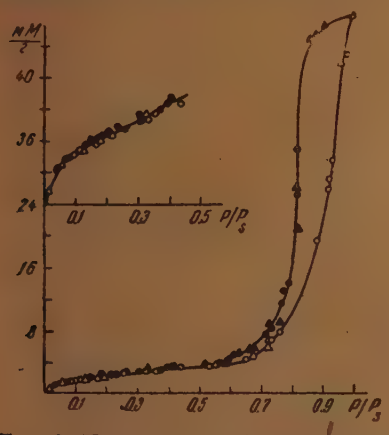


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров воды на силикагеле при 14°. Отдельно в крупном масштабе дано начало изотермы при низких относительных давлениях (p/p_s); адсорбция выражена в миллимолях на грамм. Разные обозначения точек соответствуют разным сериям опытов. Черные точки — десорбционные

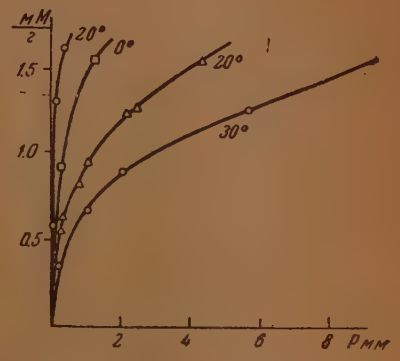


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров метилового спирта на силикагеле при разных температурах; на оси абсцисс — давление в миллиметрах Hg

Таблица 1

Теплоты смачивания силикагеля различными жидкостями

Смачивающая жидкость	Состояние силикагеля	Теплота смачивания	
		кал/г	относительная
Вода	Отпаян после откачки	$15,7 \pm 0,1$	1,00
Метиловый спирт	Отпаян после откачки	$16,7 \pm 0,5$	1,06
n-Гептан	Отпаян после откачки	$6,5 \pm 0,1_3$	0,41
Метиловый спирт	Отпаян при адсорбции, соответствующей началу гистерезиса	$3,6 \pm 0,2$	—

Приведенные в последнем столбце относительные величины показывают, что теплота смачивания примененного образца силикагеля метиловым спиртом на 6% выше, чем водой. В литературе было отмечено, что теплота смачивания силикагеля низшими спиртами выше, чем при смачивании водой [27, 28, 14]. Что же касается гептана, то полученное нами значение — около 41% от значения для воды — кажется довольно высоким: в литературе [14] для гексана приводились более или менее достоверные величины от 20 до 37%. Работая адиабатическим методом, мы отметили замедленное выделение тепла в случае смачивания гептаном. Возможно, что в работах с неадиабатными калориметрами измерялись неполные теплоты смачивания, на что было указано Ильиным и одним из авторов этой работы [29].

Пористость и удельная поверхность силикагеля

Для оценки распределения объема пор по их размерам мы применили обычный метод вычисления «структурных кривых» с помощью уравнения Кельвина из десорбционной ветви области капиллярной конденсации. На рис. 5 приведены кривые распределения объема сорбированной жидкости по значениям эффективных радиусов пор, оцененных по уравнению

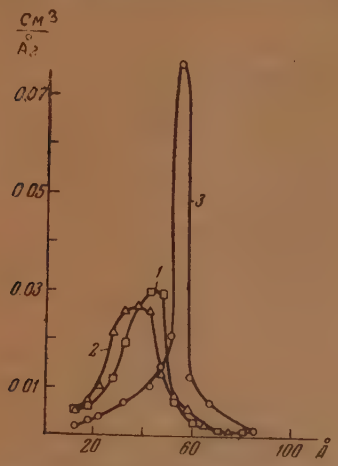


Рис. 5. Кривые распределения объема пор силикагеля по значениям эффективных радиусов, вычисленные по изотермам адсорбции паров метилового спирта (1), гептана (2) и воды (3)

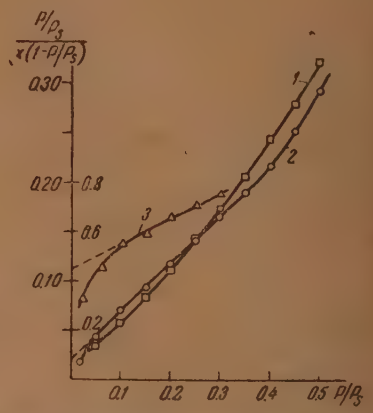


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров метилового спирта (1), воды (2) (масштаб слева) и гептана (3) (масштаб справа) в диаграмме Брунауера, Эммета и Теллера

Кельвина. Из этих кривых видно, что пористость примененного образца силикагеля довольно однородна: около 70% всего объема пор падает на поры с эффективными радиусами между 30 и 60 Å; таким образом, поры достаточно широки. В табл. 2 приведены значения полного объема пор и величин их эффективных радиусов, соответствующих максимумам кривых распределений рис. 5 с поправкой на толщину пленок, предварительно адсорбированных в точке начала гистерезиса.

Таблица 2

Характеристика пористости силикагеля

Адсорбируемое вещество	Полный объем пор в см³/г	Значения эффективных радиусов у максимума кривых распределения, Å
Метиловый спирт . . .	0,874	50
Вода	0,865	60
n-Гептан	0,867	40—50*
Среднее	0,869	50

* В зависимости от расположения молекулы у поверхности.

Эти данные показывают, что примененный силикагель достаточно широко порист для обоснованного применения имеющихся методов оценки удельной поверхности адсорбентов.

Для этой оценки мы применили метод Брунауера, Эммета и Теллера [30], относительный метод Гаркинса и Юра [31] и разработанный нами

метод оценки поверхности адсорбционной пленки с помощью термодинамической теории капиллярной конденсации [32], близкий к методу Кистлера, Фишера и Фримена [33].

На рис. 6 приведен обычный график уравнения Брунауера, Эмметта и Теллера. В случае воды и гептана на этом графике можно выделить приблизительно линейный участок и получить значения x_m — «емкости мономолекулярного слоя», необходимые для вычисления удельной поверхности. Для метилового спирта уравнение Брунауера, Эмметта и Теллера точно не оправдывается, так как линейного участка выделить не удается. В этом случае для определения x_m мы воспользовались эмпирическим методом, выделяя на изотерме адсорбции паров метилового спирта точку перехода от начальной, круто поднимающейся части к средней, приблизительно линейной части (точку B). Из изотермы для 20° мы получаем в этом случае $x_m \doteq 1{,}95$ мМ/г.

Метод Брунауера, Эмметта и Теллера связан с рядом допущений, отмеченных нами ранее [32]. Недавно Гаркинс и Юра [13] отметили, что он применим лишь в той области изотермы, где отсутствуют фазовые переходы первого и второго рода. Эмметт эмпирически показал [34], что метод Брунауера, Эмметта и Теллера и относительный метод Гаркинса и Юра дают близкие результаты в интервале больших значений константы C. Большие затруднения возникают при выборе значения для молекулярной площади S_0, нужной для вычисления удельной поверхности через x_m методом Брунауера, Эмметта и Теллера:

$$s = x_m \cdot 6{,}02 \cdot 10^{20} \cdot S_0, \tag{2}$$

где s — удельная поверхность адсорбента; x_m — одна из констант уравнения Брунауера, Эмметта и Теллера, выражающая емкость мономолекулярного слоя в мМ/г; S_0 — площадь, занимаемая молекулой в этом слое.

Повидимому, даже в простейших случаях нельзя указать определенного значения S_0, так как оно зависит от состояния адсорбционной пленки; Гаркинс и Юра [31] рекомендуют для воды величину $S_0 = 14{,}8$ Å², а для гептана $S_0 = 64$ Å². В случае метилового спирта мы можем принять для S_0 величины в интервале 20—27 Å² опять-таки в зависимости от состояния пленки. Для низших спиртов мы должны ожидать бо́льших величин S_0 благодаря значительному эффекту отталкивания и невозможности образования твердых пленок, как в случае высокомолекулярных спиртов на воде. Кроме того, было отмечено, что при подкислении раствора S_0 для конденсированной пленки увеличивается. Поэтому для пленки метилового спирта на силикагеле для S_0 следует принять бо́льшую величину. В дальнейшем для метилового спирта мы приняли $S_0 = 25$ Å²; при оценке выводов надо учитывать приближенный характер этого значения.

Во всех трех случаях (для изотермы адсорбции паров метилового спирта, воды и гептана) мы применили далее термодинамический метод определения поверхности адсорбционной пленки s', образовавшейся к началу капиллярной конденсации. Этот метод был применен в двух разработанных в нашей лаборатории формах, использующих независимые измерения.

Во-первых, в ранее использованной нами форме, предполагающей, что наружной поверхности пленки адсорбированного вещества в начале гистерезиса можно приписать нормальное значение поверхностного натяжения жидкости, причем для величины поверхности этой пленки s' получается выражение

$$s' \approx \frac{\int_{x_h}^{x_s} A_x \, dx}{c},$$

где x_h — адсорбированное количество в начале гистерезиса, x_s — то же для полного насыщения; A_x — дифференциальная работа адсорбции пара; σ — поверхностное натяжение адсорбирующейся жидкости. Величина интеграла определялась из изотерм адсорбции и десорбции пара и усреднялась.

Во-вторых, этот метод был применен в другой форме, предполагающей у наружной поверхности адсорбированной пленки в начале гистерезиса существование нормальной полной поверхностной энергии жидкости ε;

$$s' \cong \frac{Q_h}{\varepsilon}, \tag{4}$$

где Q_h — теплота смачивания адсорбента, поглотившего адсорбированное вещество в количестве x_h, соответствующем точке начала гистерезиса. Измеренная в калориметре величина Q_h для метилового спирта была приведена в табл. 1.

Величины σ и ε для пленки адсорбированного вещества в начале гистерезиса отличаются, вероятно, от соответствующих значений для чистой жидкости σ_2 и ε_2. Однако непосредственными измерениями энергии, выделяющейся при смачивании непористого порошка TiO_2 водой, Гаркинс и Юра [9] установили, что теплота адсорбции очень быстро убывает с ростом числа слоев; для адсорбции метилового спирта на сернокислом барии в нашей лаборатории было получено уменьшение чистой теплоты адсорбции практически до нуля после заполнения уже первого слоя. Таким образом, приписывая величинам σ и ε обычные значения, мы, вероятно, не делаем большой ошибки. В этих расчетах мы приняли для метилового спирта при 20° $\sigma=22,55$ эрг/см² и $\varepsilon=48,0$ эрг/см² (на основании данных Тиммермана и Хенно-Роло [35]).

При обработке изотермы по относительному методу Гаркинса и Юра мы нашли, что во всех случаях изотермы адсорбции этому уравнению не удовлетворяют, так что применить их метод было нельзя. Поэтому для оценки удельной поверхности силикагеля мы должны были ограничиться применением метода Брунауера, Эммета и Теллера, дающего величину поверхности самого адсорбента s, и метода капиллярной конденсации, дающего величину поверхности адсорбционной пленки s'. Так как примененный силикагель обладал достаточно крупными порами, то мы могли ожидать близкого совпадения величин s и s'. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты оценки величины удельной поверхности силикагеля из изотермы адсорбции паров и теплот смачивания разными методами (м²/г)

Адсорбируемое вещество	Метод оценки		
	по (2)	по (3)	по (4)
Метиловый спирт	290	300	310
Вода	180	250	—
n-Гептан	260	330	—

Приведенные в таблице данные показывают, что все результаты сходятся между собою, за исключением результата оценки s из изотермы адсорбции паров воды по (2) при значении $S'_0 = 14,8$ Å². Причиной последнего может быть более рыхлое расположение молекул воды в поверхностном слое или наличие структурной воды на поверхности силикагеля.

Учитывая сделанные при выводах расчетных формул допущения и независимый характер разных методов, мы можем принять для удельной

поверхности величину $s \approx 300$ м²/г с точностью около 10—20% и положить эту величину в основу дальнейших расчетов на единицу поверхности *.

Термодинамические характеристики адсорбционного процесса

Уменьшение поверхностного натяжения $\sigma_1 - \sigma$ вычислялось из опытной изотермы по формуле Вильямса, которая для удобства графического интегрирования была применена в предложенном Бойдом и Ливингстоном [7] виде:

$$\sigma_1 - \sigma = \frac{RT}{s} \int_0^{p/p_s} \frac{x}{\frac{p}{p_s}} d\left(\frac{p}{p_s}\right), \tag{5}$$

так как величина $\frac{x}{p/p_s}$ при уменьшении p/p_s стремится к конечному пределу.

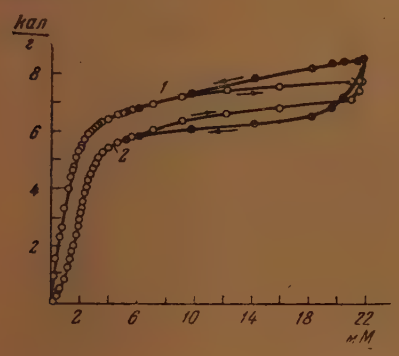


Рис. 7. Зависимость A (1) и $s\pi$ (2) от адсорбированного количества метилового спирта

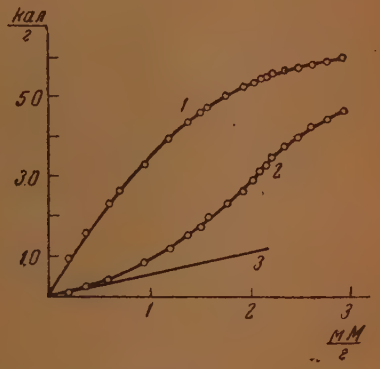


Рис. 8. Зависимость A (1) и $s\pi$ (2) от адсорбированного количества в начальной области изотермы для метилового спирта. Зависимость $\pi s = R\,T_x$ отмечена прямой (3)

Работа адсорбции A вычислялась по формуле (1), начиная с величин x и p/p_s, определенных из опытной изотермы с достаточной точностью. Исходное состояние было фиксировано выбором $p_0 = p_s$, т. е. упругости насыщенного пара нормальной жидкости.

На рис. 7 показаны полученные результаты для метилового спирта в зависимости от адсорбированного количества. На рис. 8, 9 и 10 в более крупном масштабе представлены области малых заполнений для всех трех веществ. Здесь кривые 2 поверхностного давления $\sigma_1 - \sigma$, так же как и в ранее обсужденном нами случае адсорбции воды на TiO_2 (измерения Гаркинса и Юра), проходят точки перегиба. В области малых заполнений наклоны этих кривых близки друг к другу и к величине RT, которая соответствует идеальному состоянию поверхностной пленки (линия 3).

Кривые 1 работы адсорбционных процессов A в области малых заполнений везде проходят гораздо выше кривых $\sigma_1 - \sigma = \pi$ и согласно (2) сливаются с ними только при насыщении, когда $p/p_s = 1$. Начальные

* Для оценки величины удельной поверхности мы пытались применить также метод построения изотермы в диаграмме $\pi S' - \pi s$, предложенный Греггом [6] и применявшийся Мэггсом [36] для определения удельной поверхности каменных углей. Однако наши изотермы не дают требуемой зависимости в этой диаграмме.

наклоны этих кривых для метилового спирта, воды и гептана, в отличие от наклонов кривых π, в несколько раз больше RT и зависят от природы адсорбированных паров.

Эти результаты еще раз показывают, что обычное отождествление величины поверхностного давления адсорбционной пленки (5), характерного для равновесного состояния адсорбционной системы, с величиной

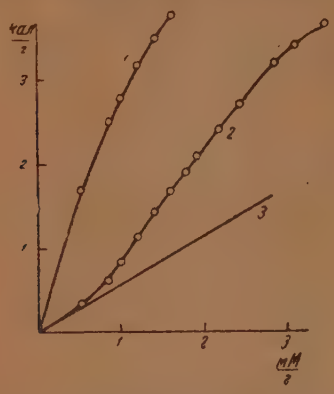


Рис. 9. Зависимость A (1) и $s\pi$ (2) от адсорбированного количества в начальной области изотермы для воды. Зависимость $\pi s = RT_x$, отмечена прямой 3

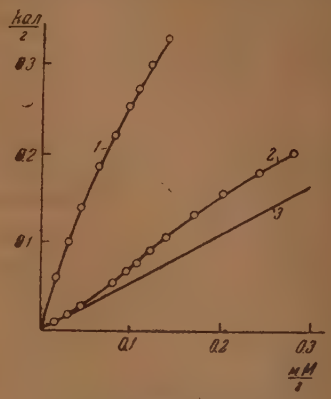


Рис. 10. Зависимость A (1) и πs (2) от адсорбированного количества в начальной области изотермы для гептана. Зависимость $\pi s = RT_x$ отмечена прямой 3

уменьшения свободной энергии в адсорбционном процессе (1), ведущем систему к этому равновесию, термодинамически неправильно.

Таблица 4

Работа A и теплота Q смачивания силикагеля различными жидкостями

Адсорбируемое вещество	Калории на г			Эрги на см²			$\frac{A}{Q}$
	A		Q	A		Q	
	адс.	дес.		адс.	дес.		
Метиловый спирт	7,8	8,6	16,7	110	120	230	0,50
Вода*	8,4	11,2	15,7	120	155	220	0,63
n-Гептан	2,4	2,8	6,5	33	39	91	0,40

* Величины A для воды относятся к 14°С.

В табл. 4 сопоставлены величины работы и теплоты смачивания, рассчитанные на 1 г и на 1 см² поверхности силикагеля. В последнем столбце таблицы приведены величины отношений A (среднее из величин для адсорбционной и десорбционной ветвей) к Q при температуре измерений. Это отношение составляет 0,40—0,63; сходные величины были найдены Ильиным и одним из авторов для ряда аналогичных случаев адсорбции чистых жидкостей [37, 14]. В частности, для разных образцов силикагеля и воды при обработке литературных данных для этого отношения было найдено 0,59, что очень близко к найденной для этого образца величине 0,63. Отметим, что приведенные в таблице величины A представляют, собственно, работы насыщения парами, а не работы смачивания. Для адсорбентов с совершенно жестким скелетом, эти величины отличаются на $s'_s\,\sigma$, где s'_s — величина поверхности пленки при $p/p_{(s)} = 1$. Для по-

ристых адсорбентов, однако, $s_s^l \ll s$, так что этой разницей можно пренебречь [16, 17, 1] *.

Приведенные величины теплот смачивания на единицу поверхности позволяют быстро оценивать величину поверхности силикагелей из измерений теплот смачивания этими жидкостями. Влияние структуры пор на величину энергии адсорбции единицей поверхности будет исследовано в специальной работе.

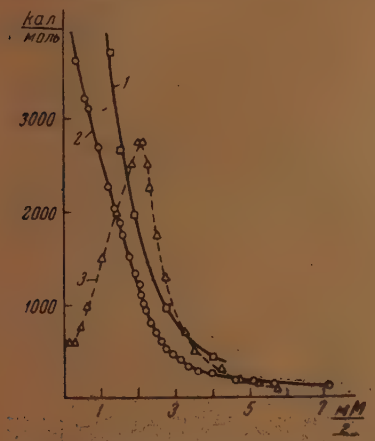


Рис. 11. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции (1), дифференциальной работы адсорбции (2) и величины $\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma}$ (3) от адсорбированного количества метилового спирта

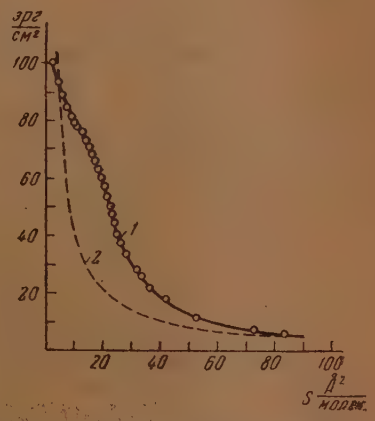


Рис. 12. Изотерма состояния адсорбционной пленки метилового спирта на силикагеле (1). Пунктирная кривая (2) выражает зависимость $\pi S = kT$. Стрелкой отмечено начало капиллярной конденсации.

Величины работы и теплоты смачивания примененного образца силикагеля водой и гептаном меньше соответствующих величин для кристаллического непористого SiO_2 ($A = 316$ и $Q = 600$ эрг/см² для воды и $A = 59$ эрг/см² для гептана), полученных Гаркинсом и Бойдом [39] и Бойдом и Ливингстоном [7].

На рис. 11 показаны кривые зависимости дифференциальных величин энергии адсорбции от адсорбированного количества для случая метилового спирта. Кривая чистых теплот адсорбции вычислена из изостер; теплота адсорбции метилового спирта превышает теплоту конденсации, постепенно уменьшаясь с ростом адсорбированного количества. Теплота адсорбции больше работы адсорбции; обе эти кривые монотонно падают, в то время как кривая $s \cdot \frac{\partial \pi}{\partial x}$ проходит через максимум [15, 16, 1].

Средняя величина чистой теплоты адсорбции паров метилового спирта, вычисленная из изостер в интервале значений x от 0,7 до начала гистерезиса, $x_h = 4{,}7$ мМ/г, составляет 2500 кал/моль. С другой стороны, из теплот смачивания средняя молярная чистая теплота адсорбции в интервале x от 0,0 до $x_h = 4{,}7$ мМ/г составляет

$$\frac{Q - Q_h}{x_h} = \frac{15{,}7 - 3{,}6}{4{,}7 \cdot 10^{-3}} = 2600 \text{ кал/моль}, \qquad (6)$$

* В случае угля Бэнхэм и Разук [38] нашли, однако, заметное дополнительное уменьшение свободной энергии при погружении в жидкость после насыщения парами, что было связано с дальнейшим разбуханием угля.

что близко к средней величине, полученной из изостер. (Здесь Q — теплота смачивания чистого силикагеля, Q_h — теплота смачивания силикагеля, содержащего количество x_h адсорбированного вещества, соответствующее началу гистерезиса.)

В этой работе мы ограничимся приведенными расчетами интегральных величин работы и теплоты смачивания и показанными на чертежах кривыми для зависимости интересующих нас величин от адсорбированного количества. Более подробные данные и зависимость от температуры будут даны позже.

Состояние адсорбированных пленок

На рис. 12, 13 и 14 показаны кривые зависимости π от молярной площади $S' = s/x$ для изученных случаев. Как величины π, так и величины S' вычислены из опытных изотерм непосредственно, т. е. без учета влияния неоднородности поверхности адсорбента. Поэтому изотермы состояний на рис. 12, 13 и 14 представляют усредненные по всей поверхности величины.

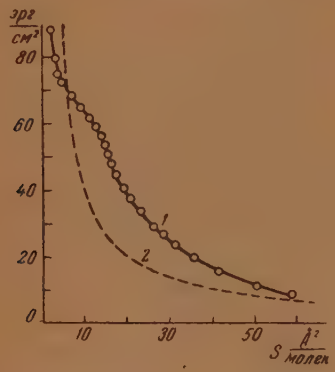


Рис. 13. Изотерма состояния адсорбционной пленки воды на силикагеле (1). Пунктирная кривая 2) выражает зависимость $\varphi S = kT$.

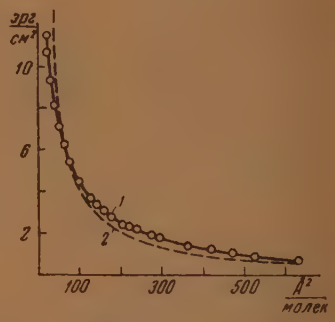


Рис. 14. Изотерма состояния адсорбционной пленки гептана на силикагеле (1). Пунктирная кривая (2) выражает зависимость $\pi S = kT$.

В области разреженных пленок кривая состояния близка к изотерме $\pi S = RT$. Явных указаний на наличие фазовых переходов мы не получили. В случае гептана можно было ожидать фазового перехода первого порядка [12, 13], однако он может иметь место в области весьма разреженных пленок, где точность измерений адсорбции на весах Мак Бэна недостаточна. Уравнение состояния можно было бы представить в виде степенного ряда

$$\pi = RT\Gamma + \alpha\Gamma^2 + \beta\Gamma^3 + \ldots, \tag{7}$$

где $\Gamma = 1/S$ выражает величину адсорбции в молях на единицу поверхности, α, β,... — константы.

В случае пленки метилового спирта участок изотермы от $p/p_s = 0{,}005$ до $p/p_s = 0{,}25$ удовлетворительно выражается уравнением $\pi = RT\Gamma + \alpha\Gamma^2$ или $\left(\pi - \frac{\alpha}{S^2}\right) S = RT$, которому соответствует (через уравнение Гиббса) уравнение изотермы вида

$$\lg \frac{p/p_s}{x} = a + bx, \tag{8}$$

где a и b — константы (рис. 15), или в эквивалентное уравнение

$$x = pe^{\frac{E-\alpha' x}{RT}},$$

где E и α' — константы.

Этот результат можно было бы интерпретировать, с одной стороны, как влияние сил отталкивания (член $-\frac{\alpha}{v^2}$ в уравнении состояния) или как влияние уменьшения адсорбционного потенциала с ростом степени заполнения ($E - \alpha' x$ в уравнении изотермы). На связь этих влияний указали Гольдфельд и Кобозев [40].

Приведенная на рис. 11 кривая теплоты адсорбции указывает на ее резкое уменьшение с ростом x в этой области. В действительности при адсорбции на силикагеле мы имеем, вероятно, наложение эффекта силовых взаимодействий в адсорбционном поле и эффекта энергетической неоднородности поверхности.

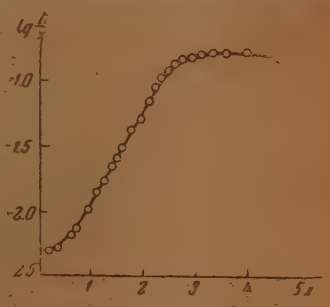


Рис. 15. Изотерма адсорбции метилового спирта на силикагеле в координатах $\lg \frac{p\,p_s}{r}$, x.

Для детального исследования этих вопросов весьма важны точные измерения изотерм и теплот адсорбции на непористых адсорбентах в широкой области заполнений, начиная от весьма малых. Такие измерения уже начаты в нашей лаборатории с помощью чувствительного метода, разработанного Берингом и Серпинским [41] и примененного в этой работе адсорбционного калориметра.

В заключение авторы выражают благодарность проф. А. В. Фросту за всестороннюю поддержку этой работы, а также акад. М. М. Дубинину, В. П. Древингу, Б. П. Берингу и В. В. Серпинскому за их интерес к этой работе и ценные советы.

Выводы

1. Измерены изотермы адсорбции и десорбции паров и теплоты смачивания для воды, метилового спирта и n-гептана на крупнопористом силикагеле.

2. Методами Брунауера, Эмметта и Теллера, термодинамической обработкой изотерм в области капиллярной конденсации и измерением теплот смачивания адсорбента, содержащего адсорбционную пленку, оценена удельная поверхность примененного силикагеля s; эти методы дали удовлетворительно сходящиеся результаты. Из изотерм десорбции в области гистерезиса оценен характер пористости силикагеля.

3. Из изотерм адсорбции и десорбции вычислены величины работы адсорбции и поверхностного давления адсорбционных пленок. С уменьшением степени заполнения зависимость поверхностного давления π от адсорбции Γ стремится к предельному закону $\pi = RT\Gamma$, в то время как работа адсорбции A превышает π на величину $\Gamma RT \ln \frac{p_0}{p}$, которая в области малых заполнений в несколько раз больше π и зависит от природы адсорбированного вещества. При насыщении величины уменьшения поверхностного натяжения и работы адсорбции совпадают.

4. Вычислены величины работы и теплоты адсорбции паров и смачивания на единицу поверхности силикагеля.

5. Из изостер и из теплот смачивания вычислена средняя молярная чистая теплота адсорбции паров метилового спирта.

6. Вычислена зависимость поверхностного давления от величины молярной площади S. В области малых заполнений эта зависимость при-

ближается к предельному закону $\pi S' = RT$. В области больших заполнений имеет место наложение эффекта неоднородности поверхности и эффекта отталкивательных сил.

Московский государственный университет
Лаборатория адсорбции кафедры
физической химии
Москва

Поступила
21.IV.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Успехи химии **15**, 456 1946.
2. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc., Edinburgh. **38**, 23, 1918.
3. D. H. Banham, N. Fakhoury, A. F. Mohamed, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 162, 1932; D. H. Banham, Trans. Farad. Soc. **33**, 805, 1937; D. H. Banham, R. J. Razouk, Trans. Farad. Soc. **33**, 1463, 1937.
4. W. D. Palmer, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **160**, 254, 1937.
5. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2798, 1932.
6. S. J. Gregg, J. Chem. Soc. Lond. 697, 1942.
7. G. E. Boyd, H. K. Livingston, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2383, 1942.
8. M. H. Armbruster, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2545, 1942; M. H. Armbruster, J. B. Austin, J. Am. Chem. Soc. **66**, 159, 1944.
9. W. D. Harkins, G. Jura, J. Am Chem. Soc. **66**, 919, 1356, 1944.
10. H. B. Bull, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1499, 1944.
11. G. Jura, E. H. Loeser, W. D. Harkins, P. R. Basford, J. Chem. Phys. **13**, 535, 1945.
12. G. Jura, E. H. Loeser, P. R. Basford, W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **14**, 117, 1946.
13. G. Jura, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1941, 1945.
14. А. В. Киселев, Успехи химии **9**, 1, 1940.
15. А. В. Киселев, Докл. АН СССР **49**, 500, 1945.
16. А. В. Киселев, Acta Physico-chimica URSS **20**, 969, 1945.
17. А. В. Киселев, Журн. физ. хим. **20**, 239, 1946.
18. K. S. Rao, J. Phys. Chem. **45**, 500, 1941.
19. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Acta Physicochimica URSS **4**, 647, 1936.
20. L. A. Wooten, C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **65**, 113, 1945.
21. F. E. Bartell, Almy, J. Phys. Chem. **36**, 985, 1932.
22. R. W. Stenzel, J. Amer Chem. Soc. **54**, 870, 1932.
23. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, Докл. АН СССР **48**, 360, 1945.
24. Г. Р. Кройт, Успехи химии **9**, 682, 1940.
25. L. H. Cohan, J. Am. Chem. Soc. **66**, 98, 1944.
26. S. Brunauer, Adsorption of Gases and Vapors, Vol. 1, Princeton, Princeton University Press, 1945.
27. H. Grimm, W Raudebusch, H. Wolf, Zs. angew. Chem. **41**, 98, 1928.
28. M. C. Berthon, C. r. **195**, 1019, 1932.
29. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. общ. хим. **4**, 498, 1934; Koll Zs. 66, 28, 1934.
30. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309, 1938.
31. W. D. Harkins, G. Jura, J. Chem. Phys. **11**, 431, 1943.
32. А. В. Киселев, Успехи химии **14**, 367, 1945.
33. S. S. Kistler, E. A Fischer, J. R. Freeman, J. Am Chem. Soc. **65**, 1909, 1943.
34. P. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 68, 1784, 1946.
35. M. J Timmermans, Mme Hennaut-Roland. Journ. Chim phys. **27**, 491, 1930.
36. F. A. P. Maggs, Proceedings of a Conference on the ultra-fine structure of coals and cokes, London, 1944.
37. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, Журн. физ. хим. **13**, 660, 1939.
38. D. H. Banham, R. J. Razouk, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **166**, 572, 1938.
39. W. D. Harkins, G. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1190, 1942.
40. Ю. Гольдфельд, Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим. **15**, 257, 1941.
41. Б. Н. Беринг, В. В. Серпинский, Докл. АН СССР **55**, 741, 1947.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

VII. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ-СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ [1]

С. М. Соловьев и П. А. Ямпольский

В результате исследований спектров поглощения цианиновых красителей, большинство из которых являются сенсибилизаторами фотографических галоидосеребряных эмульсий, Шайбе [2] высказал предположение, что красители при высоких степенях аггрегации образуют полимеры, состоящие из десятков тысяч молекул и возникающие благодаря действию сил побочных валентностей. По мнению Джелли [3], однако, в этом случае образуются не полимеры, а нематические кристаллы красителей.

Эти исследования получили значительный интерес для проблемы оптической сенсибилизации красителями галоидного серебра, в особенности после того как Лирмейкерс, Керрол и Штауд [4] установили, что красители на бромистом серебре находятся в состоянии, близком, если не идентичном, тому высоко-аггрегированному состоянию, которое в растворе для них было определено Шайбе и Джелли (l. c.).

В связи с этим существенно важно определить спектры поглощения красителей в кристаллическом состоянии и сопоставить их со спектрами сенсибилизации бромистого серебра.

Имеется очень мало данных о поглощении кристаллов интересующих нас сенсибилизирующих красителей. Кристаллографическое исследование полиметинового красителя пинавердола (1.1 ·6′-триметилизоцианиниодида) было сделано Уэрри и Адамсом [5], в то же время Тейлор [6] произвел рентгенографический анализ кристаллов метиленовой синей, интересный главным образом для выяснения структуры этого соединения.

Эти работы показали, что вследствие явлений плеохроизма имеются отличия между поглощательной способностью ориентированного шлифа кристалла и дезориентированных частиц краски, отчего подобные кристаллографические исследования, произведенные над единичным кристаллом, дают мало существенного для интересующей нас проблемы о связи между спектрами поглощения кристаллов и спектрами сенсибилизации.

Другим возможным путем исследования будет определение не спектров поглощения, а спектров отражения кристаллов сенсибилизирующих красителей.

Лирмейкерс, Керрол и Штауд [4], а также Шеппард, Ламберт и Уокер [7], широко использовали этот метод в своих исследованиях, считая, что «для качественных целей кривая отражения может быть получена как обратная кривой адсорбции» (Лирмейкерс, l. c.). Этот метод, однако, был применен ими исключительно для изучения спектров поглощения окрашенных непрозрачных слоев бромосеребряных эмульсий. В своих работах они пришли к выводам, полностью согласующимся с результатами опытов Натансон [8], полученных на основе более точного определения поглощения прозрачных возогнанных слоев краски. Но в то же время специальные опыты по определению отражательной способности

красителей, произведенные Джелли [9] с применением сконструированного им спектромикроскопа, не обнаружили избирательного отражения кристаллов цианиновых красителей. Это явление следует объяснить, повидимому, необходимостью в слишком сильном освещении в спектромикроскопе кристаллов красителей, обладающих высокой отражательной способностью (особенно панхроматических сенсибилизаторов — темного цвета) и значительным рассеянием света.

В настоящей работе опыт Джелли был повторен в несколько видоизмененных условиях.

Однако предпосылка о наличии взаимосвязи между отражением и поглощением кристаллов цианиновых красителей требовала предварительной экспериментальной проверки. С этой целью были получены слои красителей, приготовленные по методу Пфлюгера [10]. На тщательно вымытую стеклянную пластинку наливалось определенное количество концентрированного раствора красителя, и затем слои высушивались при комнатной температуре. Таким образом были получены однородные плотные, но прозрачные слои на стекле пинацианолхлорида и 3.3-диэтилтиакарбоцианинхлорида. Для полученных слоев в одном случае определялся спектр отражения, а в другом спектр его поглощения. Измерение отражения производилось на ультрафиолетовом спектрографе Хилгера с кварцевой оптикой при освещении 500-ваттной лампой образца под углом. Для характеристики распределения энергии в спектре источника света предварительно фотографировался спектр отражения от матового баритового слоя и, затем, спектр испытуемого образца красителя. Вслед за тем на том же приборе снимались спектры поглощения того же образца красителя при расположении источника света за испытуемым образцом.

Полученные спектрограммы показали, что у исследованных красителей максимумы отражения соответствуют максимумам поглощения. Основываясь на данных этих опытов, мы сочли возможным провести измерения спектров поглощения кристаллов красителей определением их отражательной способности.

Препараты красителей готовились нанесением кристаллических порошков на поверхность стеклянной пластинки. При изготовлении препаратов было обращено внимание, чтобы: а) нанесенные слои красителя были достаточно толсты и непрозрачны); б) частицы красителя не заключали никакой связующей среды, которая могла бы исказить спектр отражения; в) поверхностный слой был ровен, но не полирован, для ослабления рассеяния света.

Последнее обстоятельство очень существенно: специальные опыты показали, что чем выше зеркальность слоя, тем ниже величина избирательного отражения. Полированные препараты красителей давали значительно более плоские максимумы по сравнению с не полированными.

Изготовленные образцы промерялись на отражение на спектроденсографе Цейсса, и строились кривые, у которых на оси абсцисс отложены длины волн, а на оси ординат: а) величины $1/R$, где R — отражательная способность, а также б) оптические плотности D спектрограмм, характеризующих спектральную чувствительность, создаваемую этими же красителями при сенсибилизации ими AgBr. Спектрограммы получались введением красителей в фотографическую эмульсию поливом ее на пластинки и снятием спектров на диффракционном спектрографе Хилгера. Подобные кривые для исследованных красителей приведены на рис. 1—5.

Кривая поглощения флоксина (рис. 1) показывает совпадение максимумов адсорбции и сенсибилизации $\lambda_m = 575$ mμ. В то же время эритрозин (рис. 2) и эозин (рис. 3) дают две полосы поглощения кристаллов в зоне сенсибилизации этими красителями бромистого серебра. Сопоставление полос поглощения этих красителей в различных условиях от молекулярного до высоко-аггрегированного состояния, произведенное методом,

описанным нами ранее [I, II], показывает, что длинноволновая полоса поглощения кристаллов эритрозина ($\lambda = 572$ mμ), полученная в нашем опыте, соответствует полосе сенсибилизации при высокой концентрации красителя в слое, приведенной на рис. 2. Характер подобного смещения

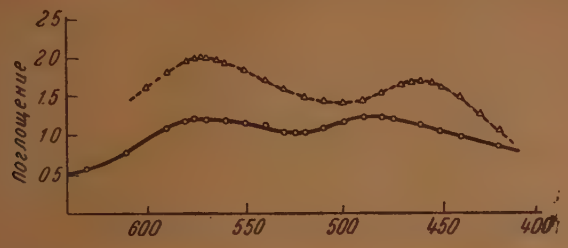


Рис. 1. Флоксин. *1* — кривая спектральной чувствительности, *2* — кривая поглощения кристаллов красителя

максимума сенсибилизации эритрозина в зависимости от концентрации красителя в слое был показан количественно Ю. Н. Гороховским [11]. Коротковолновая полоса поглощения кристаллов эритрозина при $\lambda = 525$ mμ соответствует полосе поглощения эритрозина в воде.

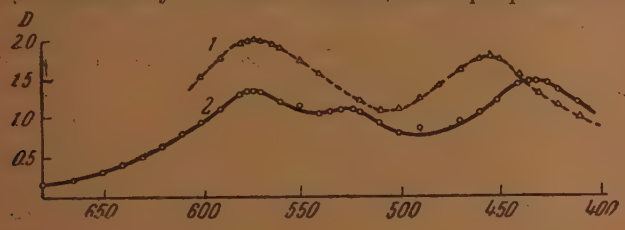


Рис. 2. Эритрозин. *1* — кривая спектральной чувствительности, *2* — кривая поглощения кристаллов красителя

Полосы поглощения кристаллов эозина ($\lambda_m = 528$, 563 mμ) смещены в длинноволновую часть спектра по сравнению с полосами сенсибилизации AgBr, что также находится в соответствии с тенденцией к батохромному

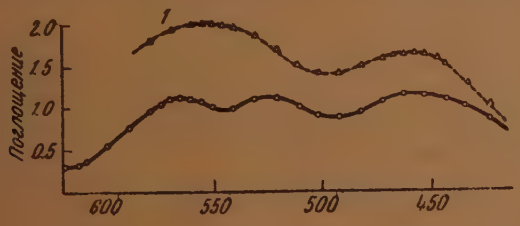


Рис. 3. Эозин. *1* — кривая спектральной чувствительности, *2* — кривая поглощения кристаллов красителя

смещению полос сенсибилизации для этого красителя при переходе от молекулярного к высоко-аггрегированному состоянию.

Все рассмотренные красители оранжево-красного цвета, измерения с ними легко осуществляются и дают хорошо воспроизводимые кривые поглощения. Значительно труднее получить кривые поглощения красителей темнозеленого и синего цветов. В этом случае получаются уплощенные кривые. Результаты подобных измерений для двух панхроматических сенсибилизаторов приведены на рис. 4 и 5.

Полученные кривые говорят о хорошем совпадении между спектрами поглощения кристаллов и спектрами сенсибилизации, подтверждая выдвинутое предположение о том, что на поверхности AgBr красители находятся в кристаллическом состоянии. В то же время отсутствие полной идентичности между полосами поглощения для обоих случаев может зависеть от следующих причин:

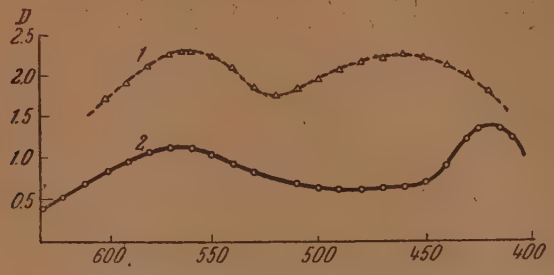


Рис. 4. 3.3′-диэтил-9-этилтиакарбоцианинхлорид; *1* — кривая спектральной чувствительности, *2* — кривая поглощения кристаллов красителя

1) от необходимости сопоставления полос поглощения кристаллов с полосами сенсибилизации в широком интервале концентраций красителя в фотоэмульсии и в различных условиях, вплоть до оптимальных.

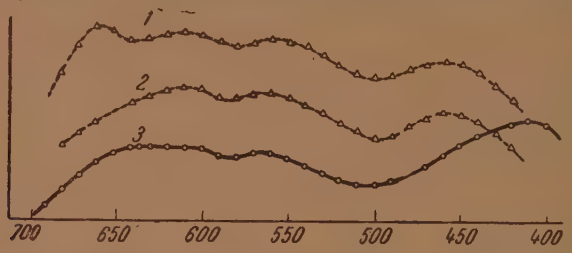


Рис. 5. 3.3′-диметил-9-этил-5.6.-5′.6′-дибензотиакарбоцианинхлорид. *1* — кривая спектральной чувствительности ($c = 192 \cdot 10^{-6}$ м), *2* — кривая спектральной чувствительности ($c = 16 \cdot 10^{-6}$ м), *3* — кривая поглощения кристаллов красителя

2) Приводимые спектры поглощения кристаллов, являющиеся обратными спектрами их отражения, дают неполную характеристику поглощательной способности кристаллов, в которой большую роль играют явления плеохроизма.

3) Краситель на бромистом серебре находится в кристаллическом состоянии, но по размерам и ориентации не идентичном испытуемым порошкам. В этом случае положение полос сенсибилизации и поглощения кристаллов указывает на различие в поглощении препарата и адсорбированного слоя.

Авторы приносят благодарность Ц. С. Каган, выполнившей экспериментальную часть работы.

Научно-исследовательский
кино-фотоинститут
Москва

Поступила
30 III 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Журн. физ. хим., **19**, 451, 1945; II. **19**, 459, 1945; Acta Phys.-chim., **19**, 592, 1944; III. Журн. техн. физ., **15**, 765, 1945; Acta Phys.-chim., **19**, 448, 1944. IV. Журн. общ. хим. **16**, 1405, 1946; V. Журн. физ. хим. **21**, 899, 1947; VI. Журн. физ. хим. **21**, 907, 1947.
2. Scheibe G., Koll. Z., **82**, 1, 1938.
3. Jelley E. E., Nature, **138**, 1009, 1936; **139**, 631, 1937.
4. Leermakers, Carroll B.F. Staud C., Journ. Chem. Phys., **5**, 878, 1937.
5. Wherry E. T., Adams E. Q., J. Wash. Acad. Sci., **9**, 396, 1919.
6. Taylor W. H. Zs. f. Kristal, l., **91**, 450, 1935.
7. Sheppard S., Lambert R. a. Walker R., Journ. Chem. Phys., **7**, 265, 1939.
8. Натансон С. В. Журн. физ. хим. **13**, 1620, 1939.
9. Jelley E. E., Ind. a. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**, 196, 1941.
10. Pfluger, Wied. Ann., **65**, 181, 1898.
11. Гороховский Ю. Н. ДАН СССР, **39**, 300, 1943.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ УПРУГОСТИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К РАСЧЕТУ СПЕКТРОВ

А. И. Финкельштейн

Для расчета колебательного спектра молекул необходимо знать кинетическую энергию колебаний либо как функцию скоростей, либо как функцию импульсов и потенциальную энергию как функцию координат. Считая колебания молекулы малыми, получаем для кинетической энергии:

$$2T = \sum^{n} A_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j, \tag{1}$$

или

$$2T = \sum_{ij}^{n} R_{ij}p_ip_j, \tag{1a}$$

а для потенциальной энергии:

$$2U = \sum_{ij}^{n} k_{ij}q_iq_j, \tag{2}$$

где A, R и k — постоянные коэффициенты, p и q — соответственно им. пульсы и координаты, за которые принимаются длины связей и углы между ними. Коэффициенты R_{ij} и A_{ij} могут быть вычислены заранее в общем виде, как это сделано, например, Ельяшевичем [1] для R_{ij}.

Коэффициенты упругости в принципе могут быть вычислены теоретически методами волновой механики, но на практике такое вычисление представляет большие трудности и проделано лишь для небольшого числа простейших молекул. Поэтому их обычно рассчитывают из экспериментально найденных частот.

Часто, однако, бывает нужно теоретически рассчитать спектр какой-нибудь молекулы, для чего необходимо заранее знать коэффициенты упругости. В этих случаях обычно берут коэффициенты, вычисленные для аналогичной по составу и структуре другой молекулы. Так, например, валентный коэффициент упругости k_b связи C — H: в метане $5{,}31\cdot10^5$ дин/см, а в этане $5{,}15\cdot10^5$ дин/см [2].

Деформационный коэффициент упругости k_d угла между плоскостью треугольника HCH и двойной связью (угол ACC) в этилене $0{,}260\cdot10^{-11}$ дин/см [3], в аллене $0{,}233\cdot10^{-11}$ дин/см. Из этих примеров видно, что такое допущение дает достаточное приближение.

Можно также высчитать валентные коэффициенты упругости по эмпирическим формулам Баджера [4] и Кларка [5], зная длину связи r.

Формула Баджера имеет вид:

$$k_b(r-d_{ij})^3 = C,$$

где d_{ij} — постоянная, зависящая от положения в периодической системе атомов i и j, составляющих связь, $C = 1{,}861\cdot10^5$.

Формула Кларка имеет вид:

$$k_b r^6 = 5{,}863 \cdot 10^{-2} K^2 \cdot \frac{\mu}{n},$$

где K и n — постоянные, определяемые видом связи, μ — приведенная масса атомов, составляющих связь. Эти формулы проверяли на ряде многоатомных соединений Томпсон и Линнет [7], которые нашли, что обе формулы дают удовлетворительные результаты. Максимальные отклонения в некоторых случаях достигают 30%, что дает для частоты ошибку не больше 15%.

Для коэффициентов взаимодействия связи со связью Глоклер и Жо-Юн Тунг [11] дали следующие эмпирические формулы:

$$\frac{\partial k_{bb}}{\partial k_b} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial k_{bb}}{\partial k_d} = 0$$

(k_{bb} — коэффициент упругости для взаимодействия связи со связью), которые они проверили, рассчитав спектры семи молекул. Во всех случаях, за исключением OCS, получено хорошее совпадение с опытными данными.

Для деформационных коэффициентов упругости подобных формул в литературе не приводится.

Мы предлагаем для расчета деформационных коэффициентов упругости формулу

$$F = \frac{k_b \cdot (r_1 + r_2)^2}{k_d}, \tag{3}$$

где F — безразмерная константа, k_b — валентный коэффициент упругости в дин/см, k_d — искомый деформационный коэффициент упругости в дин/см, r_1 и r_2—длины связей, составляющих угол, в см. Коэффициенты упругости, рассчитываемые по этой формуле, соответствуют члену потенциальной энергии вида:

$$2U_d = \sum_i k_{d_i} \alpha_i^2. \tag{4}$$

В литературе часто приводятся и другие формы записи потенциальной энергии. Так, в работах Степанова (например, [2] или [9]), исходившего из метода, развитого Ельяшевичем [8], используется такой же вид потенциальной функции, но все коэффициенты упругости выражены в дин/см, для чего все k_d разделены на квадрат длины связи С — Н. Поэтому при расчете по уравнениям Ельяшевича формула (3) примет вид:

$$F = \frac{k_b \cdot (r_1 + r_2)^2}{k_d' r_{\text{CH}}^2}. \tag{5}$$

В работах Говарда и Вильсона (например [6] или [10]) член потенциальной функции, связанной с деформационными колебаниями, имеет вид (для молекул $ЭГ_3$):

$$2U_d = r^2 k_d' \sum_i^3 \alpha_i^2, \tag{6}$$

т. е. $k_d = k_d' \cdot r^2$, и формула (3) примет вид:

$$F = \frac{k_b (r_1 + r_2)^2}{k_d' r^2} = 4 \frac{k_b}{k_d'}, \tag{7}$$

так как $r_1 = r_2 = r$.

Глоклер и Жо-Юн Тунг [11] пользуются потенциальной энергией деформационных колебаний в виде

$$2U_d = r_1 r_2 \sum_i k'_{di} \alpha_i^2, \tag{8}$$

здесь $k_d = k_d' r_1' \cdot r_2$, и получаем из (3):

$$F = \frac{k_b (r_1 + r_2)^2}{k_d r_1 r_2}. \tag{9}$$

Аналогичные преобразования необходимо производить во всех случаях использования записи потенциальной энергии, отличной от (4).

При использовании формулы (3) валентный коэффициент упругости для несимметричных углов всегда берется наименьший из коэффициентов для составляющих угол связей.

Постоянная F имеет резко отличные значения для линейных и нелинейных молекул: 111 и 40 соответственно. Это может иметь значение для определения конфигурации молекулы. Ниже приводятся таблицы, в которых даны расчеты F для различных молекул.

В последнем столбце приводятся ссылки на литературу; первый номер обозначает работу, из которой взят валентный коэффициент упругости, второй — работу, из которой взят деформационный коэффициент упругости. Звездочка обозначает, что деформационный коэффициент рассчитан автором.

В табл. 1 помещены величины F для линейных углов; отклонения составляют лишь 5—6%, что дает при расчете частоты ошибку не более 3%.

Таблица 1

Расчет F для линейных молекул

№	Молекула	Угол	F	Отклонения F от среднего значения в %	Литература
1	CO_2	O — C — O	105,76	4,0	[12]
2	CS_2	S — C — S	117,28	6,6	[12]
3	HCN	H — C — N	114,4	4,0	[12]
4	ClCN	Cl — C — N	113,76	3,4	[12]
5	BrCN	Br — C — N	106,4	3,2	[12]
6	JCN	J — C — N	107,20	2,5	[12]
7	SCN−	S — C — N	108,56	0,9	[17]
8	N_2O	N — N — O	114,72	3,2	[12]
9	$H_2C{\cdot}CH_2$	A — C — C**	112,1	0,9	[18,3]
10	C_3O_2	C — C — C	111,10	0,00	[14]*
11	C_3O_2	O — C — C	10 ,04	1,9	[14]*
12	C_2N_2	N — C — C	112 0	0,9	[31]
13	OCS	O — C — S	89,0	20,0	[12]
	OCS	O — C — S	88,9	20,0	[11]
	Среднее		111	—	—

* Деформационный коэффициент упругости рассчитан автором.
** A обозначает центр тяжести двух атомов H.

Обращает на себя внимание резкое отклонение величины F для OCS. Вместо 111 для линейных и 40 для нелинейных молекул величина F для OCS равняется 89. Точно так же Глоклеру и Жо-Юн Тунгу [11] не удалось применить полученную ими формулу к OCS. Эти неожиданные результаты становятся еще более интересными в связи с работой Вагнера [24], который, измеряя степень деполяризации раман-линий и анализи-

руя данные инфракрасных и раман-спектров OCS, пришел к выводу, что OCS — изогнутая молекула. Однако другие методы исследования [25], [26] говорят за линейность карбонилсульфида. Таким образом, нужно либо признать какую-то ненормальность в спектре OCS, либо, в согласии с данными Вагнера, рассматривать OCS как нелинейную молекулу. В табл. 2 и 4 даны величины F для ряда органических молекул и галоидопроизводных.

Таблица 2

Расчет F для галоидопроизводных метана

№	Молекула	Угол	F	Отклонения F от среднего значения в %	Литература
1	CH_3Br	H — C — Br	36,63	8,4	[9]
2	CH_2Br	H — C — Br	37,01	7,4	[9]
3	CHBr	H — C — Br	37,21	6,9	[9]
4	CH_3Cl	H — C — Cl	36,31	9,2	[9]
5	CH_2Cl_2	H — C — Cl	36,61	8,4	[9]
6	$CHCl_3$	H — C — Cl	37,51	6,2	[9]
7	CH_3F	H — C — F	28,54	28,6	[9]
8	CH_2F	H — C — F	25,44	36,4	[9]
9	CHF	H — C — F	25,40	36,4	[9]
10	CH_2Br_2	Br — C — Br	44,66	11,6	[9]
11	$CHBr_3$	Br — C — Br	44,51	12,2	[9]
12	CBr_4	Br — C — Br	45,16	12,9	[9]
13	CH_2Cl_2	Cl — C — Cl	38,68	3,3	[9]
14	$CHCl_3$	Cl — C — Cl	39,71	0,72	[9]
15	CCl_4	Cl — C — Cl	39,44	1,4	[9]
16	CH_2F_2	F — C — F	35,06	12,3	[9]
17	CHF_3	F — C — F	28,43	28,9	[9]
18	CF_4	F — C — F	31,01	22,4	[9]

Таблица 3

Расчет F для различных молекул

№	Молекула	Угол	F	Отклонения F от среднего значения в %	Литература
1	H_2O	H — O — H	43,6	9,0	[11]
2	H_2S	H — S — H	34,4	14	[11]
3	H_2Se	H — Se — H	39,36	1,6	[2[illegible]]
4	NH_3	H — N — H	43,04	7,6	[6]
5	PH_3	H — P — H	36,36	9,1	[6]
6	AsH_3	H — As — H	36,4	9,0	[6]
7	PCl_3	Cl — P — Cl	27,2	32,0	[10]
8	$AsCl_3$	Cl — As — Cl	35,0	12,5	[10]
9	$SbCl_3$	Cl — Sb — Cl	41,2	3,0	[10]
10	$BiCl_3$	Cl — Bi — Cl	46,8	17,0	[10]
11	AsF_3	F — As — F	39,0	2,5	[10]
12	SiF_4	F — Si — F	32,8	14,5	[20]
13	S_2Cl_2	Cl — S — S	37,9	5,2	[30]
14	BrO_3^-	O — Br — O	36,0	10,0	[22]
15	JO_3^-	O — J — O	42,4	6,0	[22]
16	SO_2	O — S — O	38,8	3,0	[11]
17	B_2H_2	H — B — H	46,0	15,0	[19]
18	C_6H_6	H — C — C	41,9	4,7	[16]
19	F_2O	F — O — F	38,6	3,5	[31]
20	Cl_2O	Cl — O — Cl	47,6	19	[31]
21	NO_2	O — N — O	34,92	13,2	[31]
22	ClO_3^-	O — Cl — O	20,8	48	[22]
23	PF_3	F — P — F	16,8	58	[10]
24	PBr_3	Br — P — Br	24,0	40	[10]

Таблица 4

Расчет F для некоторых органических соединений

№	Молекула	Угол	F	Отклонения F от среднего значения в %	Литература
1	CH_3CH_3	H — C — C	44,52	11,3	[2]
2	C_2H_6	C — C — C	45 52	13,8	[2]
3	C_2H_6	H — C — H	46,86	17,4	[2]
4	CH_4	H — C — H	46,86	17,4	[2]
5	CH_3Br	H — C — H	45,56	13,8	[9]
6	CH_2Br_2	H — C — H	45,56	13,8	[9]
7	CH_3Cl	H — C — H	44,61	11.5	[9]
8	CH_2Cl_2	H — C — H	44,43	11 0	[9]
9	CH_3F	H — C — H	44,41	11,0	[9]
10	CH_2F_2	H — C — H	44,28	10,7	[9]
11	Циклопропан	H — C — H	44,20	10,5	[31]

Отклонения здесь значительно больше и достигают 20—25%, что дает ошибку в частоте до 12%. В табл. 3 даны F для различных молекул. В большинстве случаев отклонение меньше 20%.

В конце табл. 3 приводятся данные для молекул, у которых отклонения достигают 40—50%. Все они вычислены с 1—2 коэффициентами упругости, выражающими взаимодействие координат. Для молекул, содержащих резко электроотрицательные элементы типа F, Cl и Br, которые сильно взаимодействуют друг с другом, такого приближения недостаточно. Это непосредственно показал на примере галоидопроизводных метана Б. Н. Степанов.

Применение эмпирической формулы

Рассмотрим некоторые случаи применения формулы (3).

1. Частоты молекулярных колебаний недоокиси углерода C_3O_2 измерялись Томпсоном и Гили [13] из абсорбционного спектра и Энглером и Кольраушем [17] из раман-эффекта. Валентные частоты в обоих отнесениях совпадают, но деформационные резко отличны (табл. 5). Для того

Таблица 5

Деформационные частоты недоокиси углерода

	ω_1	ω_2	ω_3
Тампсон и Гили	240	540	150
Энглер и Кольрауш	586	937	227
Вычисленные	594,6	900,7	248,3

чтобы решить, какое из этих отнесений верно, воспользуемся формулой (3). Валентные коэффициенты упругости C_3O_2 равны $k_{CO} = 14{,}15 \cdot 10^5$ дин/см, $k_{CC} = 14{,}85 \cdot 10^5$ дин/см [14], $r_{CO} = 1{,}20$ Å, $r_{CC} = 1{,}29$ Å [24].

Для угла O — C — C, беря наименьший $k_b = 14{,}15 \cdot 10^5$, получаем $k_{CCO} = 0{,}8074 \cdot 10^{-11}$. Для угла C — C — C по формуле (3) находим $k_{CCC} = 0{,}8926 \cdot 10^{-11}$ дин/см. Рассчитаем теперь частоты деформационных колебаний C_3O_2, воспользовавшись уравнениями движения в форме Ельяшевича [8]:

$$\ddot{\alpha}_i = -\sum_{jm}^{n} R_{ij} K_{jm} \alpha_m, \tag{10}$$

где R_{ij} — коэффициенты подвижности, K_{jm} — коэффициенты упругости, α — валентные углы.

Как показал В. М. Татевский [23], уравнение (10) легко получается из уравнений Гамильтона, если взять кинетическую энергию колебаний как квадратичную функцию обобщенных импульсов и потенциальную энергию как функцию координат.

Воспользовавшись таблицей коэффициентов R_{ij}, данной Ельяшевичем [8], получаем для линейной молекулы:

$$R_{(\gamma_1\gamma_1)}=\frac{1}{m_0}\overline{F}_{12}^2+\frac{1}{m_1 s_1^2}+\frac{1}{m_2 s_2^2}=$$

$$=\frac{1}{m_0 s_1^2}+\frac{2}{m_0 s_1 s_2}+\frac{1}{m_0 s_2^2}+\frac{1}{m_1 s_1^2}+\frac{1}{m_2 s_2^2};$$

$$R_{(\gamma_1\gamma_2)}=\frac{1}{m_1 s_1}\overline{F}_{12}^2\,\overline{f}_{13}+\frac{1}{m_3 s_1}\overline{F}_{13}\cdot\overline{f}_{12}=$$

$$=\frac{1}{m_1 s_1^2}+\frac{1}{m_1 s_1 s_2}+\frac{1}{m_3 s_1^2}+\frac{1}{m_3 s_1 s_3}\cdot R_{(\gamma_1\gamma_3)}=\frac{1}{m_0 s_1 s_3}\overline{f}_{12}\cdot f_{34}=\frac{1}{m_0 s_1 s_3}.$$

Здесь $R(\gamma_1\,\gamma_1)$, $R(\gamma_1\,\gamma_2)$, $R\,(\gamma_1\,\gamma_3)$ — коэффициенты подвижности, выражающие взаимодействие угла с самим собою, угла с соседним углом и угла с углом, лежащим от него через один угол.

$\overline{f}_{ij}$ — единичный угол, перпендикулярный связи, и $\overline{F}_{ij}=\left(\frac{\overline{f}_{ij}}{Si}+\frac{\overline{f}_{ij}}{Sj}\right)$.

Рассмотрим колебание ω_1 молекулы C_3O_2. Принимая во внимание условие неподвижности центра тяжести и симметрию молекулы, получаем: $\Delta\alpha_1=-\Delta\alpha_3$, $\Delta\alpha_2=0$, $R_{11}=R_{33}$, $R_{12}=R_{32}$.

Пренебрегая коэффициентами упругости, выражающими взаимодействие углов α_1 и α_2, а также углов со связями, получаем для этого колебания уравнение движения:

$$-\ddot{\alpha}=(R_{11}R_{13})\,k_{11}\alpha_1;$$

интегрируем подстановкой $\alpha_1=\alpha_{10}e^{-i\lambda t}$, получаем:

$$\lambda_1^2=(R_{11}-R_{13})\,k_{11}, \tag{11}$$

где $\lambda_1=2\pi\omega_1 c$ (частоты во всей работе вычислены в $см^{-1}$).

Для колебаний ω_2 и ω_3, учитывая те же факторы, но $\Delta\alpha_2\neq0$ и $\Delta\alpha_1=\Delta\alpha_3$, получаем уравнения движения:

$$-\ddot{\alpha}_1=[(R_{11}+R_{13})\,k_{11}+2R_{12}k_{12}]\,\alpha_1+[(R_{11}+R_{13})\,k_{11}+R_{12}k_{22}\;\;\alpha_2;$$

$$-\ddot{\alpha}_2=2\,[R_{12}k_{11}+R_{22}k_{12}]\,\alpha_1+[2R_{12}k_{12}+R_{22}k_{22}]\,\alpha_2.$$

Интегрируя эти уравнения и решая полученное характеристическое уравнение, получаем:

$$\lambda^4-[(R_{11}+R_{13})k_{11}+R_{22}k_{22}+4R_{12}k_{12}]\,\lambda^2+$$

$$+[R_{22}\,(R_{11}+R_{13})-2R_{12}^2]\,k_{11}k_{22}+2\,[2R_{12}^2-R_{22}\,(R_{11}+R_{13})]k_{12}^2=0. \tag{12}$$

Пренебрегая k_{12}, получаем:

$$\lambda^4-[R_{22}k_{22}+(R_{11}+R_{13})\,k_{11}]\,\lambda^2+[R_{22}\,(R_{11}+R_{13})-R_{12}^2]\,k_{11}k_{22}=0. \tag{12a}$$

Для недоокиси углерода имеем:

$$R_{11}=R_{33}=\frac{2}{m_C s_{CC}^2}+\frac{2}{m_C s_{CC} s_{OC}}+\frac{1}{m_C s_{CO}^2}+\frac{1}{m_O s_{CO}^2}; \quad R_{22}=\frac{6}{m_C s_{CC}^2}$$

$$R_{12}=R_{23}=\frac{3}{m_C s_{CC}^2}+\frac{1}{m_C s_{CC} s_{OC}}; \quad R_{13}=\frac{1}{m_C s_{OC}^2}.$$

Расчет дает: $R_{11}=18{,}597\cdot10^{38}$ г$^{-1}$ см$^{-2}$; $R_{22}=18{,}078\cdot10^{38}$ г$^{-1}$ см$^{-2}$, $R_{12}=12{,}278\cdot10^{38}$ г$^{-1}$ см$^{-2}$ и $R_{13}=3{,}013\cdot10^{38}$ г$^{-1}$ см$^{-2}$.

Подставляя значения коэффициентов, находим: $\omega_1=598{,}6$ см$^{-1}$, $\omega_2=900{,}7$ см$^{-1}$ и $\omega_3=248$ см$^{-1}$, что очень близко к данным Энглера и Кольрауша (табл. 6):

$$\omega_1=586 \text{ см}^{-1},\ \omega_2=937 \text{ см}^{-1} \text{ и } \omega_3=227 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, ясно, что верным является отнесение, данное этими авторами.

Обратный расчет по формуле (10) коэффициентов упругости дает очень близкие результаты (табл. 6).

Таблица 6

Деформационные коэффициенты упругости недоокиси углерода

	$k_d\cdot10^{-11}$ дин/см	
	из спектра	по формуле (3)
O — C — C	0,7823	0,8074
C — C — C	0,8934	0,9008

Таблица 7

	Ку	Та-Ю Ву
ω_1 симметричн.	529 см$^{-1}$	954 см$^{-1}$
ω_2 деформац.	954 см$^{-1}$	529 см$^{-1}$
ω_3 антисимметр.	1105 см$^{-1}$	1105 см$^{-1}$
$k_b\cdot10^{-5}$ дин/см	6,74	6,83
$k_d/r_2\cdot10^{-5}$ дин/см	1,16	0,68

2. Колебательный спектр Cl_2O изучался Бэйли и Касси [27] и Ку [28]. Отнесения частот и коэффициенты упругости, данные последним автором, приводятся во второй графе табл. 7.

Та-Ю Ву [31] дал другое отнесение (графа 3 той же таблицы).

Подставляя коэффициент упругости в формулу (3), получаем:
по Ку $F=23{,}2$, $\Delta=41{,}9$;
по Та-Ю Ву $F=40{,}2$, $\Delta=0{,}5$.

Отсюда видно, что правильным является отнесение, данное Та-Ю Ву.

3. Формула (3) может быть применена для расчета деформационной частоты в тех случаях, когда ее не удается обнаружить экспериментально вследствие малой интенсивности или когда эта частота запрещена правилами отбора.

В качестве примера проведен расчет деформационных частот ионов OCN^- и SCN^-. Данные по валентным коэффициентам упругости взяты из книги Та-Ю Ву [31]:

$$r_{CN}=1{,}15 \text{ Å};\ r_{CO}=1{,}15 \text{ Å};\ r_{SeC}=1.71 \text{ Å}.$$

Расчет по формуле (3) дает
для OCN^-: $k_d=0{,}22\cdot10^{-11}$ дин/см, $\omega_d=360\pm20$ см$^{-1}$;
для SeCN $k_d=0{,}29\cdot10^{-11}$ дин/см, $\omega_d=362\pm20$ см$^{-1}$.

Выводы

1. Предложена эмпирическая формула для определения деформационных коэффициентов упругости из длины связей, составляющих угол, и наименьшего k_b для этих связей. Входящая в уравнение константа F

имеет различные значения для линейных и нелинейных углов (111 и 38 соответственно).

2. Выведенная формула применена для расчета деформационных колебаний. Получено вполне удовлетворительное совпадение с опытом.

3. Были рассчитаны деформационные коэффициенты упругости C_3O_2 по формуле (3) и из колебательных частот. Полученные величины оказались очень близкими.

4. Применение формулы (3) к ClO_2 показывает, что отнесение частот, данное Та-Ю Ву, является правильным.

5. Формула (3) применена для расчета деформационных частот ионов OCN^- и SeCN, которые не были измерены экспериментально.

Автор приносит благодарность В. М. Татевскому за ценные критические замечания и постоянный интерес к работе.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 22. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич, Журн. физ. хим., **15**, 813, 1941.
2. Степанов, ДАН СССР, **32**, 81, 1941.
3. Wilson E. B., Journ. Chem. Phys., **9**, 319, 1941.
4. Badger R. W., Journ. Chem. Phys. **2**, 128, 1934.
5. Clark. Phil. Mag., **19**, 476, 1935.
6. Howard J. B., Journ. Chem. Phys., **3**, 207, 1935.
7. Thompson H. W. a. Linnet J. W., Journ. Chem. Soc., 1396, 1937.
8. Ельяшевич, Журн. физ. хим., **14**, 1382, 1940.
9. Степанов, ДАН СССР, **40**, 296, 1943.
10. Howard J. B. a. Wilson E. B., Journ. Chem. Phys., **2**, 631, 1934.
11. Glockler G. a Jo-Yun-Tung, Journ. Chem. Phys., **13**, 388, 1945.
12. Penny a. Sutherland, Proc. Roy. Soc. **156**, 654, 1936.
13. Thompson a. Healy, Proc. Roy. Soc., A **157**, 331, 1936.
14. Thompson a. Linnet, Journ. Chem. Soc., **1291**, 1384, 1937.
15. Saksena D. Proc. Ind. Acad. Sci., **10**A, 449, 1939.
16. Kohlrausch K. W. F., Zs. phys. Chem. B **30**, 298, 1935.
17. Engler und Kohlarausch K. W. F., Zs. phys. Chem., **34**, 214, 1936.
18. Sutherland a. Dennison D. M., Proc. Roy. Soc., **148**, 250, 1935.
19. Andersen a. Burg, Journ. Chem. Phys., **6**, 586, 1938.
20. Baily, Hale a. Thompson, Proc. Roy. Soc., **167**, 555, 1937.
21. Wagner J., ZS. phys. Chem., **48**, 309, 1941.
22. Shen, Jao a. Ta-You Wu, Phys. Rev., **51**, 235, 1937.
23. Татевский В. М., ЖЭТФ, **15**, 445, 1945.
24. Brockway a. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., **19**, 860, 1933.
25. Eucken u. Schäfer, ZS. phys. Chem., B **51**, 126, 1942.
26. Eucken u. Schäfer, ZS. phys. Chem., B **51**, 60, 1941.
27. Bailley a. Cassie, Proc. Roy. Soc. A **137**, 622, 1932.
28. Z. W. Ku, Phys. Rev., **44**, 374, 1933.
29. Cameron, Sears a. Nielsen H. H., Journ. Chem. Phys., **7**, 994, 1939.
30. Morino J. a. Mizushima, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **32**, 220, 1937.
31. Ta-You Wu, Vibrational spectra and Structure of Polyatomic Molecules, Ann. Arbor, Michigan, 1946.

О ФОРМУЛЕ МОНООКИСИ СЕРЫ

В. Г. Маркович и Н. М. Эмануэль

Обнаружение моноокиси серы в качестве промежуточного продукта при окислении ряда сернистых соединений (H_2S, CS_2, COS, пары серы) вызвало естественный интерес к этому соединению. Однако, несмотря на то, что изучению моноокиси серы посвящено уже несколько десятков работ, до последнего времени дискуссионным оставался вопрос об истинной формуле соединения. Продукт, синтезированный в 1933 г. Шенком в электрическом разряде в парах серы и SO_2, имеет химический состав, характеризующийся отношением S : O = 1 : 1, обладает характерным спектром поглощения в области λλ 2490—3400 Å и получил название «моноокись серы». В серии последующих исследований Шенк изучал различные случаи образования SO при химических реакциях, а также дал характеристику некоторых физических и химических свойств моноокиси. Новое соединение оказалось довольно устойчивым. Во всяком случае, при определенных условиях полосы моноокиси в спектре поглощения могли наблюдаться спустя двое суток после получения ее в разряде. Постепенно вместо полос моноокиси в спектре появляются полосы SO_2, причем Шенк показал, что стехиометрическое уравнение разложения моноокиси есть следующее:

$$2SO = SO_2 + S.$$

Это уравнение позволяет оценить концентрацию SO (точнее пар SO) простым сравнением интенсивности полос поглощения SO_2, полученного при разложении SO, с интенсивностью полос чистого SO_2, взятого при разных концентрациях (градуировка). Именно таким методом Павлов, Семенов и Эмануэль [1] показали, что при медленном окислении H_2S до 20% исходного сероводорода переходит в начальной фазе превращения в SO и лишь затем исчезает, давая SO_2. Хотя реакцию окисления H_2S и нельзя признать препаративным методом получения SO, однако простота получения значительных концентраций интересного соединения наталкивает на мысль более детального изучения свойств моноокиси, полученной на этом пути. Так, одним из нас было изучено взаимодействие моноокиси серы с водой и проведены опыты с «подготовленными» реакцией (т. е. содержащими известный процент SO) смесями H_2S—O_2.

В 1935 г. Шенк и Плятц [2] пытались решить вопрос о формуле моноокиси серы, используя изменение давления при написанной выше реакции разложения SO на SO_2 и серу (сера оседает на стенках, и, следовательно, давление должно падать на половину концентрации SO в газе). Пользуясь спиральным манометром, они нашли, что наблюдаемые разности давлений всегда меньше расчетных. Авторы объяснили это явление существованием в газовой фазе наряду с молекулами SO также ее димера S_2O_2, разложение которого на SO_2 и серу не должно сопровождаться падением давления и, следовательно, может объяснить наблюдаемые заниженные значения. Оставаясь на этой точке зрения, Шенк и Плятц высчитали, что в S_2O_2 должно переходить 64% всей моноокиси серы. Так впервые появилось предположение о димерных молекулах моноокиси серы.

Кондратьев с сотрудниками [3], основываясь на энергетических соображениях, считает, что, по крайней мере, при температурах, близких к комнатной, моноокись полностью димеризована в молекулы S_2O_2.

Наконец, данные одного из нас, полученные в разное время при исследовании моноокиси, образующейся при окислении H_2S, также свидетельствуют в пользу предположения о димерных молекулах S_2O_2 как основной форме существования моноокиси серы при комнатной температуре. Эти данные напомним подробнее. В 1942 г. было показано [4], что спектр реагирующей смеси сероводорода с кислородом (когда абсорбционная трубка является одновременно и реакционным сосудом) не обнаруживает характерных полос поглощения моноокиси серы. Однако эти полосы отчетливо выступают, если реакция проводится в другом сосуде и выпускается в холодную абсорбционную трубку лишь для съемки спектра. Таким образом, следует считать, что моноокись серы в горячем и холодном сосудах существует в разных формах и носителем спектра является та форма, которая характерна для комнатной температуры. В той же работе было показано, что моноокись серы, синтезированная в электрическом разряде, способна оказывать на реакцию окисления H_2S такое же действие, как моноокись, образующаяся в ходе самой реакции. Можно, например, подобрать такую концентрацию добавки моноокиси, при которой реакция окисления пойдет без периода индукции. Из сравнения концентрации добавки с концентрацией моноокиси, образующейся в самой реакции к концу периода индукции, следует важный вывод — первая в два раза меньше второй. Это может означать лишь одно — моноокись серы при комнатной температуре димеризована.

Но если нарисованная нами картина правильна, и в горячем реакционном сосуде моноокись серы действительно существует в форме мономера SO, а при закалке смеси дает молекулы S_2O_2, то, коль скоро концентрации моноокиси, возникающей в ходе реакции, велики, мы должны ожидать эффектов изменения давления, связанных с переходом $2SO \rightarrow S_2O_2$.

Возможность существования «явления контракции», связанного с тем, что промежуточные продукты типа свободных радикалов и атомов, возникающих в ходе цепных реакций, должны рекомбинировать при искусственном прекращении реакции, была недавно формулирована нами [5]. Величина эффекта контракции может служить мерой концентрации активных частиц в зоне реакции. Оказалось, что явление это действительно имеет место при окислении сероводорода и вообще довольно распространено, по крайней мере среди окислительных реакций, хотя и не всегда оно связано, повидимому, с ассоциацией промежуточных продуктов.

В качестве примера, иллюстрирующего применимость явления контракции для целей оценки концентрации некоторых продуктов, образующихся в ходе реакции, мы воспользовались, в частности, материалом настоящей работы, тогда еще нигде не опубликованным.

Таким образом, для решения вопроса о формуле моноокиси серы мы избрали путь изучения явления контракции, которое, по нашему мнению, было обязано переходу $2SO \rightarrow S_2O_2$ при закалке реагирующей смеси охлаждением. Была разработана соответствующая методика, названная нами «методом контракции». С помощью этого метода тщательно изучено изменение величины контракции Δ по ходу реакции медленного окисления H_2S, которое сопоставлено с кинетикой изменения концентрации моноокиси серы в ходе реакции. Обсуждение выводов из этого сопоставления составляет предмет настоящей работы.

Методика

В сответствии со сказанным выше экспериментальная установка должна давать возможность быстрого прекращения идущей реакции. Это прекращение процесса осуществлялось охлаждением части или всей

массы реагирующей смеси. В первом случае реагирующая смесь выпускалась из горячего реакционного в эвакуированный холодный сосуд, во втором — обогревающая реакционный сосуд печь быстро удалялась, сосуд погружался в ледяную воду (в этом случае сосуд был из кварца). Схема установки, обычной для изучения газовых реакций, связанных с изменением давления, приведена на рис. 1. Стехиометрическая смесь сероводорода с кислородом приготовлялась заранее в смесителе при давлении, близком к атмосферному. Для производства опыта определенная порция смеси отбиралась в перепускной сосуд *1* и затем выплескивалась в горячий эвакуированный реакционный сосуд *2*. По достижении определенного времени превращения реагирующая смесь или выпускалась в холодный сосуд *R* (метод выпуска), или реакция прекращалась удалением печи, обогревающей реакционный сосуд (метод охлаждения). В обоих случаях регистрировалась величина контракции как разность между тем давлением, которое должно было бы иметь место в соответствии с законами идеальных газов, и тем, которое устанавливается при перепуске реагирующей смеси. Ход реакции в реакционном сосуде регистрировался с помощью мембранного манометра *3* (чувствительность около 5 мм шкалы на 1 мм Hg изменения давления). По этому же манометру регистрировалась и контракция в методе охлаждения, которая была довольно большой, и, следовательно, невысокая чувствительность манометра не была существенной. Сосуд *R*, в котором регистрировалась контракция по методу выпуска, был соединен с мембранным манометром чувствительностью 20 мм шкалы на 1 мм Hg, позволившим измерять меньшие значения контракции, характерные для метода выпуска. Очевидно, что значительные осложнения возникают в применении обеих разновидностей метода в измерениях при больших глубинах превращений из-за возможной конденсации конечных продуктов реакции (вода).

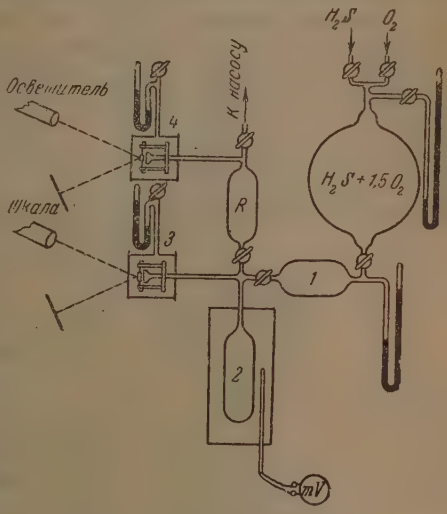


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В методе выпуска следует различать три случая:

1) медленной ассоциации, когда время ассоциации $t_a \gg \vartheta$, где ϑ — время перепуска; 2) быстрой ассоциации, когда $t_a \ll \vartheta$, и 3) промежуточный случай — $t_a \approx \vartheta$.

В первом случае контракция прямо пропорциональна концентрации ассоциирующего вещества. Во втором случае она зависит от объема холодного сосуда. Наконец, в третьем случае необходимо принимать во внимание кинетику ассоциации.

Оказывается, что при применении метода выпуска к реакции окисления сероводорода конечное давление в сосуде *R* после выпуска туда реагирующей смеси устанавливается не сразу. Главная часть величины контракции отвечает первым секундам после перепуска. Спустя 30 сек. падение давления практически заканчивается, и в дальнейшем наблюдается очень медленный ход в течение еще 1,5 — 2 мин. Если принять величину контракции, отвечающую 30 сек., за 100%, то в первые секунды наблюдается контракция в 75% от этой величины, а добавочное падение давления после 30 сек. за последующие 1,5 мин. составляет 8—10%.

Во всех последующих измерениях за величину контракции принималась величина, отвечающая 30 сек. после выпуска. Поскольку имеется как будто временной ход процесса ассоциации, мы приняли, что этот случай, хотя и приближается к случаю $t_a \gg \vartheta$, однако следует проверить сохраняемость соотношения величины контракции в разные времена после выпуска для разных условий опыта. Результаты этой проверки сведены в табл. 1. В этой таблице величина $\eta = \frac{\Delta p}{\Delta_{,\infty}}$ означает долю изменения давления, при которой произведен выпуск, цифры в колонках означают процент от величины контракции за 0,5 мин., принятой за 100%. Время выпуска 0 отвечает самому моменту выпуска (первые секунды после выпуска).

Таблица 1

Изменение величины контракции (в %) в момент выпуска и через 2 мин. после выпуска для разных условий опыта

η	Время после выпуска в мин.	$T = 240°$ C		$T = 270°$ C		$T = 300°$ C	Среднее
		160 мм Hg	100 мм Hg	100 мм Hg	60 мм Hg	60 мм Hg	
Конец периода индукции	0	58	—	—	62	80	67
	2	109	—	—	102	103	105
0,1	0	70	—	53	73	80	69
	2	105	—	112	112	106	108
0,2	0	64	60	70	80	79	70
	2	109	110	103	108	105	108
0,3	0	74	72	67	86	83	76
	2	108	110	110	107	111	109
0,4	0	77	73	—	83	74	77
	2	107	106	—	108	113	108
0,5	0	76	70	—	—	69	72
	2	105	103	—	—	112	107
0,6	0	86	76	—	—	—	81
	2	100	102	—	—	—	101
0,7	0	86	—	—	—	—	86
	2	100	—	—	—	—	100
						Среднее	0— 75 2—106

Таким образом, изменение величины контракции во времени после выпуска показывает сходную картину для разных условий, и, следовательно, метод может применяться в этих условиях с одинаковым основанием.

Для того чтобы получить значение концентрации ассоциирующего вещества при условиях реакционного сосуда, следует умножить величину контракции Δ_R, измеренную в сосуде R, на коэффициент перепуска K между реакционным сосудом и сосудом R и на множитель m, характеризующий стехиометрию процесса ассоциации $mA \rightarrow A_m$,

$$[A] = mK\Delta_R = m\Delta.$$

Величина K определяется для каждой данной температуры реакционного сосуда по перепуску воздуха из реакционного сосуда в сосуд R, как $K = P_2/P_R$, где P_2 — давление в реакционном сосуде до выпуска воздуха в сосуд R, а P_R — давление, устанавливающееся в обоих сосудах

после перепуска. Величина $\Delta = K\Delta_R$ — приведенная контракция. В методе охлаждения контракция Δ_2 определяется как разность между конечными давлениями воздуха и реагирующей смеси, взятых вначале при одинаковых давлениях и температуре, а затем охлажденных до одной и той же температуры. Приведенная контракция $\Delta = \frac{T_2'}{T_2''}\Delta_2$. К интересным результатам может привести сравнительное изучение кривых охлаждения реагирующей смеси и воздуха. Если после снятия печки в смеси, длительное время пребывающей в условиях падающей температуры, идет основной процесс, эффект которого не может быть учтен, метод кривых охлаждения неприменим. Однако в тех случаях, когда это возможно, из анализа кривых охлаждения можно определять температуру ассоциации, степень и скорость ассоциации при данной температуре, а также энергию активации этого процесса.

В настоящей работе мы применяли как быстрое, так и сравнительно медленное охлаждение. В первом случае реакционный сосуд, сделанный из кварца, после удаления печки немедленно погружался в воду комнатной температуры. Во втором — сосуд был стеклянный, который после удаления печки охлаждался до температуры около 40° С на воздухе, а затем уже водой. Мы сравнили кинетику в обоих сосудах и нашли ее вполне тождественной.

Величины контракции при одинаковых глубинах превращения также совпали в обоих случаях (табл. 3 и 3а).

Таблица 2

Изменение величины контракции с глубиной реакции при $T = 270°$ С, $p_0 = 100$ мм Hg. Стеклянный сосуд $d = 40$ мм. Метод выпуска

η	Δ, мм Hg
Конец периода индукции	1,3
0,02	1,7
0,04	2,6
0,07	3,2
0,13	3,0
0,15	3,1
0,17	3,0
0,21	3,5
0,23	3,6
0,28	3,4
0,30	3,6
0,37	3,2
	3,3
0,49	2,6

Таблица 3

Изменение величины контракции с глубиной реакции при $T = 270°$ С, $p_0 = 100$ мм Hg. Кварцевый сосуд $d = 40$ мм. Метод охлаждения

η	Δ, мм Hg
Конец периода индукции	1,5
0,02	2,5; 2,7
0,05	3,2; 3,4
0,08	3,4
0,17	3,6
0,19	3,4
0,20	3,6
0,30	3,4
0,32	3,4

Таблица 3а

Изменение величины контракции с глубиной реакции при $T = 270°$ С, $p_0 = 100$ мм Hg. Стеклянный сосуд $d = 40$ мм. Метод охлаждения

η	Δ, мм Hg	η	Δ, мм Hg
Конец периода индукции	1,5	0,32	3,1
	—	0,34	3,1
0,005	1,6	0,37	2,9
0,01	1,9; 2,1	0,39	2,8
0,04	2,8	0,42	2,7
0,05	3,1; 3,1	0,43	2,6
0,08	3,3	0,51	2,2
0,1	3,5	—	—
0,11	3,5	—	—
0,18	3,6	—	—
0,19	3,55	—	—
0,24	3,5	—	—
0,28	3,3	—	—

Результаты экспериментов

Поскольку кинетика промежуточного образования моноокиси серы при окислении H_2S была особенно тщательно изучена для условий $T =$

$=270°$ C, $p_0=100$ мм Hg, мы выбрали для наших экспериментов эти же условия. Кинетическая кривая, снятая по изменению давления, приведена на рис. 2 (кривая *1*). Как и в прежних работах, наблюдается явно выраженный период индукции, равный ~ 25 сек. (раньше 27 сек.). Только в данном случае давление падает несколько более резко, не слишком, впрочем, превышая глубины, наблюдавшиеся нами ранее.

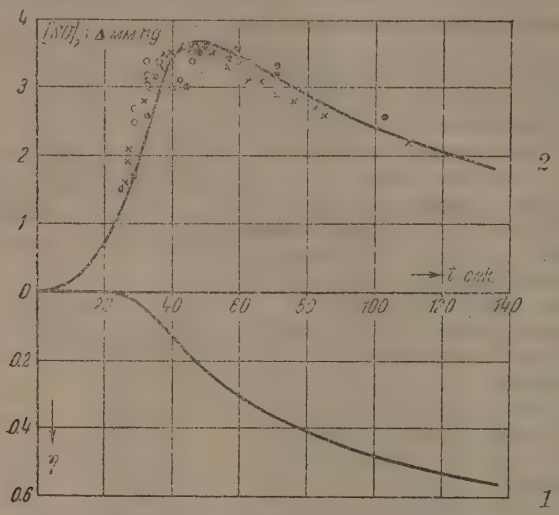


Рис. 2. Изменение величины контракции по ходу реакции окисления сероводорода для стехиометрической смеси при $T=270°$ C и $p_0=100$ мм Hg. ● — метод выпуска, ○ — метод охлаждения (кварцевый сосуд), × — метод охлаждения (стеклянный сосуд).

Сплошная кривая *2* (рис. 2) представляет собой полученную ранее [6] спектроскопическим путем кривую изменения концентрации пар SO по ходу реакции. Точки, группирующиеся около этой кривой, — это значения контракции, полученные по методу выпуска; кружки — по методу охлаждения (кварцевый сосуд) и крестики — то же для стеклянного сосуда. Соответствующие значения приведены также в таблицах 2, 3 и 3а.

Как видно из рисунка, кривая изменения величины контракции по ходу реакции точно повторяет характер изменения концентрации монооксиси. Это совпадение будет почти полным, если учесть небольшие различия в кинетике в прежних и этих опытах.

Иначе говоря: $\Delta = (SO)/2$, и, следовательно, в формуле $[A] = m\Delta$ величина $m = 2$.

Таким образом, процесс, приводящий к наблюдаемому на опыте эффекту контракции, есть процесс димеризации молекул SO в молекулы S_2O_2, когда газ, содержащий SO, охлаждается от температуры 300° C до комнатной:

$$2SO \rightarrow S_2O_2.$$

Пользуясь методом контракции, можно крайне просто проследить кинетику промежуточного образования монооксиси при медленном окислении H_2S. Поскольку это исследование представляет самостоятельный интерес, оно будет изложено нами в следующей публикации.

В заключение стоит указать на некоторые наши опыты по дополнительному подтверждению вывода о димеризации молекул SO в S_2O_2 при охлаждении. Эти опыты заключались в снятии спектров поглощения

реагирующий смеси в различные моменты времени после снятия печки с реакционного сосуда. В качестве реакционного сосуда служила кварцевая абсорбционная трубка, помещенная в специальную раскрывающуюся печь. Печь снималась всегда в конце периода индукции. Спектр фотографировался во время реакции (в горячем сосуде) и через 30, 90 и 180 сек. после удаления печи. Последний снимок делался через 15 мин. для уверенности в полном остывании сосуда. Каждый снимок производился в отдельном опыте во избежание разложения SO при длительном действии ультрафиолетового излучения источника света (водородная трубка). В горячем сосуде, как это было ранее показано одним из нас [4], спектр моноокиси не обнаруживается, но в настоящих опытах наблюдаются характерные полосы уже спустя 30 сек. после удаления печки.

Этот опыт лишний раз наглядно подтверждает правильность вывода, что носителем характерного спектра моноокиси являются молекулы S_2O_2. По мере остывания интенсивность полос увеличивается, однако эта картина заслоняется постепенно спектром поглощения SO_2, образующегося, повидимому, при разложении S_2O_2. Наконец, через 15 мин. после снятия печки спектр S_2O_2 полностью заменяется спектром SO_2. Следует заметить, что переход S_2O_2 в SO_2 не влияет на величину контракции, полученной по методу не быстрого охлаждения, так как переход

$$S_2O_2 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{n} S_n$$

при условии выделения серы на стенках сосуда не связан с изменением давления.

Выводы

Показано, что молекулы моноокиси серы существуют при комнатной температуре в виде димерных молекул S_2O_2. Если моноокись серы возникает в качестве промежуточного продукта окисления сернистых соединений (H_2S) при высоких температурах ($\sim 300°$ C), то в зоне реакции она существует в виде молекул SO. «Закалка» реагирующей смеси охлаждением приводит к переходу молекул SO в молекулы S_2O_2 с соответствующим изменением числа молекул в газе (явление контракции). Измерение величины контракции может служить простым методом измерения концентрации SO в зоне реакции.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Лаборатория кинетики промежуточных веществ
Москва

Поступила
26. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов Д. С., Семенов Н. Н. и Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **28**, 619, 1940.
2. Schenk P. W. и Platz H., Z. anorg. u. allg. Chem., **222**, 177, 1935.
3. Кондратьева Е. И. и Кондратьев В. Н., Журн. физ. хим., **14**, 859, 1940.
4. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **36**, 162, 1942.
5. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **40**, 515, 1945.
6. Павлов Д. С., Семенов Н. Н. и Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 98, 1942; Эмануэль Н. М., Журн. физ. хим., **19**, 15, 1945.

КИНЕТИКА ПРОМЕЖУТОЧНОГО ОБРАЗОВАНИЯ МОНООКИСИ СЕРЫ ПРИ МЕДЛЕННОМ ОКИСЛЕНИИ H_2S

В. Г. Маркович и Н. М. Эмануэль

Химическая кинетика как наука о механизме химического превращения все еще бедна примерами сложных реакций, химический механизм которых был бы установлен с должной достоверностью. Поэтому доказательство активной роли моноокиси серы, возникающей в качестве промежуточного продукта реакции окисления сероводорода, представляет интерес больший, нежели простое расширение сведений о кинетике частной химической реакции. В ряде предшествующих работ различными методами было показано, как изменяется концентрация моноокиси серы по ходу реакции, причем все методы привели к совпадающим результатам. Наиболее непосредственные измерения были выполнены спектроскопическим методом для условий $T = 270°$ C и $p_0 = 100$ мм Hg стехиометрической смеси сероводорода с кислородом [1]. Недавно нами было показано [2,3], что, измеряя величину контракции, сопровождающей переход молекул SO в молекулы S_2O_2, когда реагирующая смесь охлаждается до комнатной температуры («закалка»), можно получить кривую изменения концентрации SO по ходу реакции. Эта кривая точно повторяет кривую, полученную спектроскопическим путем. Поскольку метод измерения величины контракции весьма прост, а интерпретация результатов наглядна, мы решили провести исследование кинетики промежуточного образования моноокиси серы при разных давлениях и температурах, пользуясь этим методом.

Это исследование представляло тем больший интерес, что соответствующие данные были получены прежде [4] лишь на основании косвенных опытов (по расширению области воспламенения в «подготовленных» смесях). Как известно, в этой работе было установлено, что сдвиг верхнего предела цепного воспламенения «подготовленных» смесей пропорционален концентрации SO в смеси.

Методика

В данной работе мы воспользовались методом выпуска реагирующей смеси в холодный пустой объем. Как было указано в предыдущей работе [3], наблюдаемая концентрация Δ_R связана с концентрацией SO (в мм Hg при условиях реакционного сосуда) простым соотношением:

$$[SO] = 2K\Delta_R = 2\Delta,$$

где K — коэффициент перепуска между горячим реакционным и пустым холодным сосудом, $\Delta = K\Delta_R$ — так называемая «приведенная контракция», а численный множитель указывает, что две молекулы SO дают при перепуске одну молекулу S_2O_2. Всюду в таблицах и рисунках настоящей работы дается «приведенная контракция». Схема экспериментальной установки та же самая, как и в предыдущей работе.

Реакционный сосуд был сделан из обыкновенного стекла $d = 40$ мм.

Результаты экспериментов

Влияние температуры и начального давления на величину контракции (концентрации монооксиси серы) по ходу превращения. Изучение влияния начального давления и температуры на величину контракции проводилось при температурах 300, 270 и 240° С и давлениях 160, 100 и 60 мм Hg. Кинетические кривые реакции, снятые по изменению давления в ходе превращения, носят отчетливо выраженный автокаталитический характер, причем при доказанном отсутствии актокатализа конечными продуктами ускорение обусловлено промежуточным образованием монооксиси серы. Если взять за характеристику глубины превращения величину $\eta = \frac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$, где Δp и Δp_∞ — глубины падения давления в данный момент времени и в конце реакции, то полученные результаты могут быть сведены в табл. 1.

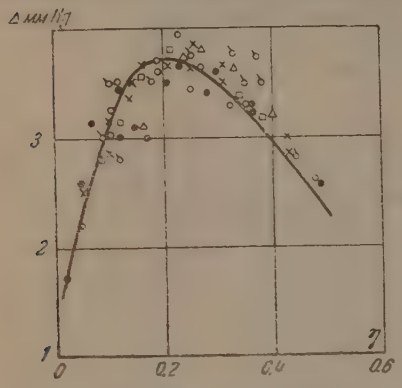


Рис. 1. Изменение величины контракции (концентрации монооксиси серы) с глубиной превращения; $T = 240$ С: ○ — $p_0 = 160$ мм Hg, △ — $p_0 = 100$ мм Hg, ♂ — $p_0 = 60$ мм Hg; $T = 270$° С: ● — $p_0 = 100$ мм Hg, × — $p_0 = 60$ мм Hg; $T = 300$ С: ⊐ — $p_0 = 60$ мм Hg.

Из таблицы видно, что величина Δ проходит через максимум при изменении глубины превращения η. Положение максимума Δ отвечает во всех случаях значениям $\eta \sim 0{,}2$, в силу чего была сделана попытка выразить данные табл. 1 одной кривой, взяв разный масштаб для величин Δ (трансформация). Результат подобной трансформации представлен на рис. 1, причем различно обозначенные точки соответствуют разным условиям давления и температуры. Кривая, вокруг которой группируются экспериментальные точки, есть кривая концентрации пар SO, обозначаемых как $(SO)_2$, полученная методом спектров поглощения для условий $T = 270$°С и $p_0 = 100$ мм Hg [1].

Коэффициенты трансформации даны в табл. 2, причем величины, относящиеся к условиям, при которых получена спектроскопическая кривая, приняты за единицу (стандарт):

$$\varkappa = \frac{\Delta}{\Delta_s}.$$

Коэффициент трансформации определялся как среднее значение отношений Δ/Δ_s для каждой экспериментально найденной точки, а затем с помощью этого среднего коэффициента все точки переносились на спектроскопическую кривую.

Из табл. 2 видно, что при данной температуре величины $\varkappa$, а следовательно, и концентрации монооксиси серы с увеличением p_0 возрастают пропорционально. В самом деле, отношения $p_0/100$ для давлений, приведенных в табл. 2, дают значения 0,6, 1 и 1,6, а соответствующие отношения дают значения для $T = 240$° С 0,61, 1 и 1,41; для $T = 270$° С 0,60 и 1.

Для того чтобы сравнить полученную в данной работе зависимость величины Δ от температуры с прежними данными [4], приведена табл. 3. В этой таблице вторая колонка дает отношение величин сдвига области воспламенения Δp_2 для смесей, «подготовленных» при температурах, указанных в первой колонке [4]. При этом Δp_2 для «подготовки» при 272° С принято за единицу. Третья колонка дает пересчет $\varkappa$ из табл. 2 для $p^0 = 60$ мм Hg, причем $\varkappa$ для 270° С также нормирована к единице

Таблица 1

Влияние температуры и начального давления на величину контракции (концентрации моноокиси серы) по ходу реакции медленного окисления сероводорода

$T=240°$ C						$T=270°$ C				$T=300°$ C	
$p_0=160$ мм Hg		$p_0=100$ мм Hg		$p_0=60$ мм Hg		$p_0=100$ мм Hg		$p_0=60$ мм Hg		$p_0=60$ мм Hg	
η	Δ	η	Δ	η	Δ	η	Δ	η	Δ	η	Δ
Конец периода индукции	1,7; 1,4	0,09	2,0	Конец периода индукции	0,8	Конец периода индукции	1,3	Конец периода индукции	1,1	Конец периода индукции	0,9
0,05	2,2	0,14	2,5	0,09	1,3	0,02	1,7	0,05	1,5; 1,4	0,12	1,5
0,11	3,3; 3,0	0,16	2,2	0,10	1,5; 1,2	0,04	2,6	0,10	1,9; 1,7	0,16	1,7
0,12	3,5	0,24	2,6	0,12	1,2	0,07	3,2	0,14	2,1; 2,0	0,21	1,8
0,19	3,7; 3,3	0,27	2,7	0,18	1,5	0,13	3,0	0,16	2,2	0,26	1,8
0,25	3,4	0,33	2,6	0,23	1,7	0,15	3,1	0,21	2,2; 2,1	0,34	1,6
0,27	3,7	0,40	2,5	0,25	1,6	0,17	3,0	0,26	2,3; 2,2	0,38	1,5
0,33	3,3	—	—	0,33	1,6	0,21	3,5	0,31	2,2; 2,1	—	
0,36	3,3	—	—	0,35	1,5	0,23	3,6	0,43	1,8; 1,7	—	—
0,48	2,6	—	—	0,37	1,6	0,28	3,4	—	—	—	—
—	—		—	0,38	1,5	0,30	3,6	—	—	—	—
—	—	—	—			0,37	3,2	—	—	—	—
							3,3				
—	—	—	—	0,44	1,2	0,49	2,6	—	—	—	—

Таблица 2

Коэффициенты трансформации z значений Δ на кривую изменения концентрации моноокиси серы при $T=270°$ C и $p_0=100$ мм Hg

p_0 мм Hg	z		
	$T=240°$ C	$T=270°$ C	$T=300°$ C
60	0,43	0,60	0,47
100	0,71	1,0	—
160	1,0	—	—

Таблица 3

Сравнение температурной зависимости эффекта сдвига области воспламенения и эффекта контракции

T (°C)	Эффект сдвига области воспламенения	Эффект контракции
235	0,8	—
240	—	0,72
272	1,0	1,0
292	0,9	—
300	—	0,78
312	0,7	—

Мы видим, что значения, полученные по эффекту контракции, лежат в пределах значений, полученных по сдвигу верхнего предела воспламенения. Это означает, что выход моноокиси серы имеет максимум при температуре около 270° С. При более низких и более высоких температурах концентрации SO в зоне реакции—меньшие.

О реакциях моноокиси серы. В стороне от предмета работы стоят несколько проделанных нами попутно опытов по оценке взаимодействия моноокиси серы с другими молекулами с помощью метода контракции. В 1942 г. один из нас [5] изучил кинетическим методом взаимодействие моноокиси серы с водой, выпуская реагирующую смесь в сосуд, содержащий пары воды. Было установлено наличие более или менее быстрой реакции взаимодействия.

В настоящей работе была сделана попытка установить наличие реакции моноокиси серы с этиленом по изменению эффекта контракции. В сосуд, связанный с реакционным, впускался этилен до давлений 5 мм Hg. Реак-

ция, ведущая к образованию SO, проводилась при $T = 240°$ С и $p_0 = 160$ мм Hg. Реагирующая смесь выпускалась в сосуд с этиленом или в конце периода индукции, или при $\eta \sim 0{,}01—0{,}15$, и измерялась контракция. Для сравнения проводились опыты с выпуском реагирующей смеси в сосуд, не содержащий этилена. Сосуды, в которых измерялась контракция, поддерживались при температурах 30 и 108° С.

В результате этих опытов было установлено, что величина контракции при выпуске смеси в сосуд с этиленом составляла всего одну четвертую часть от полной контракции при этих же условиях. Этот эффект никак нельзя отнести на счет незначительного уменьшения количества перепускаемой смеси. Вряд ли уместно делать существенные выводы из этих данных, но наличие эффекта несомненно. Если это явление обязано химическому взаимодействию моноокиси серы и этилена, то оно должно протекать с увеличением числа молекул (с тем чтобы покрыть контракцию).

Выводы

1. С помощью метода контракции изучена кинетика промежуточного образования моноокиси серы при медленном окислении сероводорода. Подтверждены полученные ранее другими методами закономерности по зависимости количеств образующейся моноокиси от температуры и давления.

2. Ориентировочными опытами по изменению величины контракции показано наличие эффекта взаимодействия моноокиси серы и этилена.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Лаборатория кинетики промежуточных веществ
Москва

Поступила
26. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов Д. С., Семенов Н. Н. и Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **28**, 619, 1940; Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 98, 1942.
2. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **48**, 515, 1945.
3. Маркович В. Г. и Эмануэль Н. М., Журн. физ. хим., **21**, 1251, 1947.
4. Эмануэль Н. М., ДАН СССР, **35**, 280, 1942.
5. Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 221, 1942.

«ХОЛОДНЫЕ ПЛАМЕНА» И ДВУСТАДИЙНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В СМЕСЯХ БЕНЗОЛА С ВОЗДУХОМ

*А. С. Соколик, М. Я. Ген и С. А. Янтовский**

Методом регистрации предпламенного процесса дифференциальным манографом исследовано самовоспламенение смесей бензола с воздухом с коэффициентом избытка воздуха от $\alpha = 0{,}65$ до $\alpha = 0{,}15$. Установлено, что в определенной области температур и давлений имеет место «низкотемпературное» двустадийное самовоспламенение с предварительным образованием «холодного» и «голубого» пламен, аналогичное самовоспламенению парафиновых углеводородов.

Предложенная нами теория «стука» в двигателях внутреннего сгорания рассматривает это явление как особый вид «низкотемпературного» двустадийного самовоспламенения небольшого ядра заряда, рождающего ударную, а в некоторых случаях и детонационную волну [1]. Кроме разнообразных прямых наблюдений в двигателе, это представление основано и на различии в характере самовоспламенения двух классов топлив: таких, как парафины, детонирующих при определенных условиях в двигателе, и таких, как бензол, для которых единственным отмеченным до сих пор нарушением нормального процесса в двигателе является «самовспышка» от горячей точки с последующим нормальным распространением пламени **. Именно для первого класса топлив наблюдаются в определенной зоне температур, начиная примерно с 200° С, «холодные пламена», а при повышенных давлениях — двустадийное самовоспламенение, в котором первая стадия предпламенного процесса завершается образованием «холодного пламени», за которым следует самоускоряющаяся реакция, переходящая в горячий взрыв.

Наоборот, для бензола при соотношении топливо-воздух, соответствующем обычно используемым в двигателе смесям (например, при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0{,}8$), самовоспламенение наступает только при высоких температурах (выше 500° С) и с одностадийным предпламенным процессом.

Вместе с тем имеются экспериментальные данные, заставляющие сомневаться в том, что для второго класса топлив является принципиально невозможным низкотемпературное двустадийное самовоспламенение.

Мы имеем в виду опыты Финнинга [4], Максуэла и Уилера [5] и др., показывающие, что в определенных условиях сгорание в бомбе в смесях бензола с воздухом приобретает характер, совершенно аналогичный «стуку» парафиновых топлив, но при соответственно более высоких давлениях и большем избытке топлива.

Настоящие опыты и предприняты для выяснения возможности образования холодных пламен и двустадийного самовоспламенения в смесях бензола с воздухом с большим избытком горючего (при $\alpha < 0{,}7$).

Методика эксперимента

В опытах была использована описанная ранее установка и методика регистрации предпламенного процесса при впуске заранее приготовленной

---

* В проведении опытов принимала участие Н. И. Комарова.

** Эта особенность бензола отмечена Рикардо в 1932 г. [2] и подтверждается измерениями Ловелл и др. [3], согласно которым детонацию для бензола не удалось наблюдать даже при степени сжатия 15.

смеси в нагретую бомбу с помощью оптического дифференциального манографа. При этом были введены лишь небольшие, не принципиальные изменения (механический привод к перепускному клапану вместо электромагнитного, усовершенствованная система дифференциального манографа, позволяющая более легко регулировать его чувствительность, регистрация с помощью осциллографического шлейфа 50-периодного тока, как шкалы времени).

Все опыты проведены с «криоскопическим» бензолом при различных составах смеси: от $\alpha = 0{,}15$ до $\alpha = 0{,}65$.

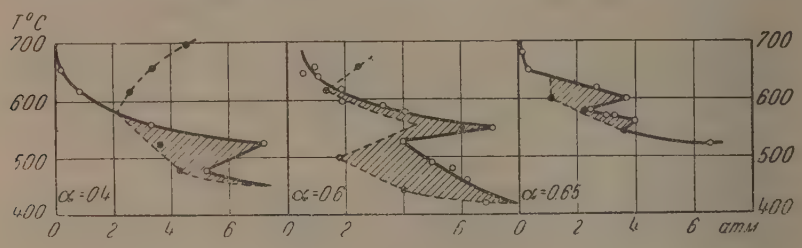


Рис. 1

Основным материалом для характеристики предпламенного процесса являлись, как и в прежних опытах, регистрации давления, образцы которых приведены на рис. 2 и 3.

Результаты эксперимента

Границы самовоспламенения

Приведенные на рис. 1 границы области самовоспламенения показывают, что в бензоловоздушных смесях с большим избытком горючего самовоспламенение наступает при более низких температурах, чем это наблюдалось ранее в более бедных смесях, именно, вплоть до 420° С, а возможно, и ниже.

Минимальная температура, при которой наблюдалось самовоспламенение при $\alpha = 0{,}8$, была около 530°С.

Кроме того, и это особенно существенно для цели нашего исследования, в зоне низких температур (ниже 550° С) на границах области самовоспламенения появляется «минимум давления», представляющий, как известно, наиболее специфический признак низкотемпературного самовоспламенения.

Наши опыты дают и другие, более прямые доказательства того, что в данных условиях самовоспламенение бензола вполне аналогично низкотемпературному самовоспламенению парафиновых углеродов.

На рис. 2 представлена серия регистраций для низкотемпературной зоны в широком интервале давлений, начиная от первых заметных следов предпламенной реакции до самовоспламенения.

Первые признаки предпламенной реакции, которые обнаруживаются этими регистрациями, представляют относительно резкое повышение давления (за время, меньшее 0,3 сек.) после периода индукции около 12 сек., в течение которого никаких изменений давления не наблюдается. Это повышение давления составляет 0,04 от начального и совершенно аналогично скачку давления, сопровождающему появление «холодного пламени» в воздушных смесях парафиновых углеводородов. С дальнейшим повышением начального давления наблюдается, во-первых, постепенное сокращение периода индукции «холодного пламени» (задержки τ_1), а во-вторых, появление второго скачка давления, отделенного от «холодного пламени» вторым периодом индукции (задержка τ_2).

Вторичный скачок давления возрастает с увеличением начального давления,— в данном примере от 0,12 до 0,40 от начального.

После второго повышения давления всегда регистрируется значительное остаточное давление. Это означает, что соответствующая стадия предпламенного процесса связана с увеличением числа молекул, составляющим обычно от 1,08 до 1,15. Следовательно, увеличение давления, обязанное только повышению температуры от реакции, составляет здесь от 0,04 до 0,25, так что эта стадия также должна быть отнесена к типу холодных пламен.

Все эти признаки точно совпадают с той характеристикой, которую имеет так называемое «голубое пламя» — вторичное свечение, которое Тоуненд с сотрудниками наблюдали при искусственном зажигании богатых смесей парафиновых углеводородов и этилового эфира с воздухом и которое распространяется вслед за «холодным пламенем», совпадая с ним на некотором расстоянии от источника зажигания [6, 7]. Источником свечения «голубого пламени», так же как и «холодного пламени», являются возбужденные молекулы формальдегида [8].

При дальнейшем повышении начального давления происходит резкое сокращение задержки «голубого пламени» τ_2, как это видно на регистрации *3* рис. 2, т. е. образование его почти непосредственно за «холодным пламенем», и, наконец, возникновение горячего взрыва (регистрация *4*, рис. 2).

Так как «голубое пламя» переходит в горячий взрыв без задержки заметной величины, мы можем рассматривать предпламенный процесс, как двустадийный, относя задержку «голубого пламени» и к горячему взрыву. Фактически же самовоспламенение в низкотемпературной зоне представляет третью стадию предпламенного процесса, двумя предшествующими стадиями которого являются «холодное» и «голубое» пламена.

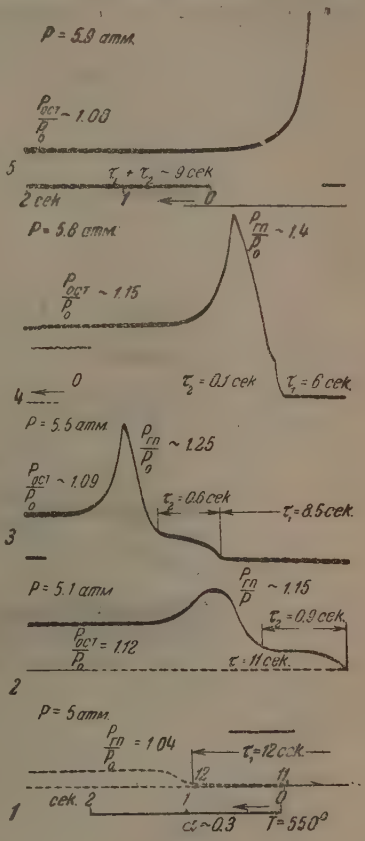


Рис. 2

Ту же последовательность явлений мы видим и на другой серии регистраций, соответствующей повышению начальной температуры (рис. 3).

В этом случае за образованием «холодного пламени» с короткой задержкой $\tau_1 \sim 0{,}06$ сек. происходит медленное повышение давления:

В «холодном пламени» $\frac{\Delta p_1}{p_0} \sim 0{,}05$ за 0,25 сек. и $\frac{\Delta p}{\Delta t} \sim 0{,}02$ усл. единиц.

В последующей реакции $\frac{\Delta p_2}{p_0} \sim 0{,}2$ за 70 сек. и $\frac{\Delta p}{\Delta t} \sim 0{,}003$ усл. единиц.

С повышением температуры (или давления) вторичная медленная реакция переходит в горячий взрыв, вероятно, также через образование «голубого пламени». Здесь, таким образом, отчетливо регистрируется лишь первичная стадия предпламенного процесса—«холодное пламя» и конечная — горячий взрыв.

Таким образом, не только форма границ области самовоспламенения, но и самый характер предпламенного процесса (в той мере, как он может быть установлен по регистрациям давления) не оставляют сомнения в том, что в определенной зоне температур имеет место двустадийное самовоспламенение бензоловоздушных смесей, совершенно аналогичное низкотемпературному самовоспламенению парафиновых углеводородов,

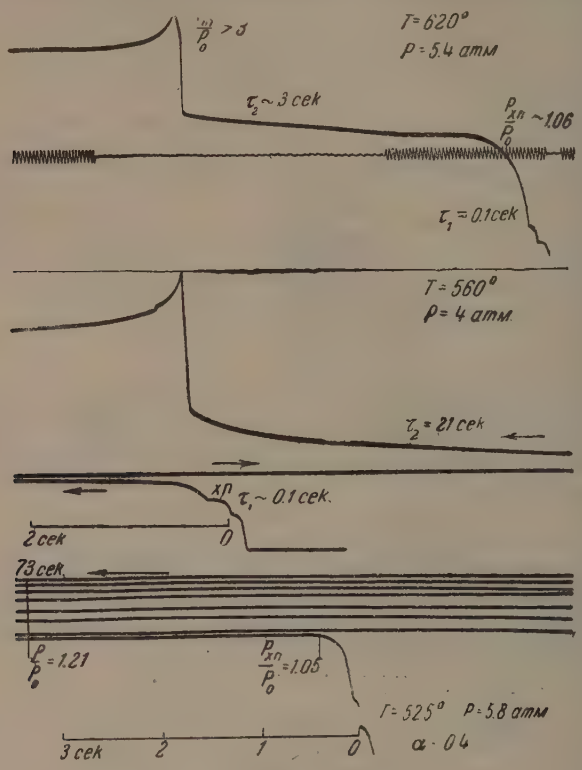


Рис. 3

с тем только различием, что для бензола оно наблюдается в значительно более богатых смесях и при более высоких температурах и давлениях.

Точные границы образования холодного пламени трудно установить, во-первых, потому, что в нашей методике они определяются установленной чувствительностью манографа, а во-вторых, из-за сильного влияния на образование холодного пламени и его интенсивность предварительной тренировки реакционного сосуда. Поскольку же самовоспламенение в низкотемпературной зоне непосредственно определяется концентрацией радикалов, образующихся в результате распада продуктов холоднопламенного окисления, границы горячего взрыва особенно чувствительны к изменению интенсивности холодного пламени и тех условий, от которых эта последняя зависит.

В частности, положение «минимума давления» в низкотемпературной зоне следует рассматривать, не как твердо фиксированную границу горячего взрыва, а лишь как отражение упомянутого выше влияния на самовоспламенение интенсивности холодного пламени (которая максимальна при температуре, соответствующей $p_{\min}$). В зависимости от процедуры опытов эта граница может заметно сдвигаться в сторону более высоких или низких давлений. Как видно на рис. 4, с обогащением смеси

происходит сдвиг «минимума давления» к более низким температурам. С повышением температуры и ослаблением интенсивности холодных пламен возрастает устойчивость границ горячего взрыва.

В верхнетемпературной зоне, вблизи от границ области, наблюдается самовоспламенение одностадийного типа, а при более высоких давлениях внутри области самовоспламенение становится двустадийным с предварительным образованием «холодного пламени». Таким образом, в полной аналогии с парафиновыми углеводородами, верхняя температурная граница области двустадийного самовоспламенения бензола лежит тем выше, чем выше давление, так что и здесь термин «низкотемпературное самовоспламенение» следует понимать не в буквальном смысле, а лишь как указание на природу предпламенного процесса.

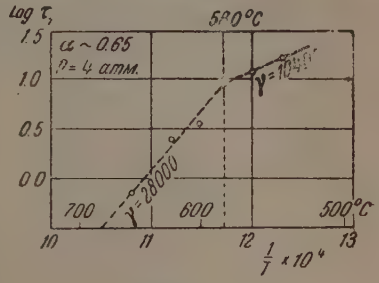


Рис. 4

Для двух смесей ($\alpha = 0{,}35$ и $\alpha = 0{,}65$) была определена зависимость задержки холодного пламени от давления и температуры применительно к общей формуле Семенова [14]: $\tau e^{-\gamma/T} p^n = \text{const}$. Сводка полученных значений для n и γ приведена в таблице:

Состав смеси α	n	$\lambda = E/R$ для $T < 580°C$	$\lambda = E/R$ для $T > 580°C$
0,35	0,7—1,0	10 400	27 000
0,65	1,2—1,3	9 000	30 000

Зависимость задержки холодного пламени от температуры дает в координатах $\lg\tau - 1/T$ два резко отличных наклона, соответствующих двум значениям температурного коэффициента и энергии активации: для $T < 580°$ C $E \sim 20\,000$ кал., для $T > 580°$C $E \sim 57\,000$ кал.

Отметим, что первое из приведенных значений температурного коэффициента близко к его значению для изооктана ($\gamma \sim 9000$) и в общем соответствует установленному нами соотношению между антидетонационной стойкостью топлив и температурным коэффициентом предпламенных реакций в низкотемпературной зоне [9].

Второе из приведенных значений температурного коэффициента близко к тем значениям энергии активации для бензола, которые получены из опытов по самовоспламенению бензола от сжатия ($E = 61\,000$ кал по Иосту [10] и $E = 44\,000$ кал по Тейхману [11]) и из кинетики окисления бензола ($E = 50\,000$ кал по Хиншельвуду [12] и $E = 56\,000$ кал по Амиелю [13]).

Заключение

Установленная нашими опытами возможность образования холодного пламени и двустадийного самовоспламенения для бензоловоздушных смесей имеет двоякое значение.

Во-первых, этим фактом снимается предполагавшаяся ранее резкая грань между двумя классами топлив. Сейчас мы можем утверждать, что, повидимому, для всех видов углеводородных топлив возможно низкотемпературное двустадийное самовоспламенение и что различия между топливами сводятся только к тем условиям состава смеси, температуры и давления, при которых осуществляется этот вид самовоспламенения.

С этой точки зрения представляется вероятным, что в прежних наших опытах с бензоловоздушной смесью состава $\alpha = 0{,}8$ «низкотемпературное» самовоспламенение не наблюдалось только из-за ограниченности располагаемого диапазона давления.

Во-вторых, для любого топлива следует считать принципиально возможным возникновение в двигателе детонации. И если, например, бензол до сих пор причисляли к классу недетонирующих топлив, то только потому, что испытания проводились на режиме, соответствующем максимальной склонности к детонации парафиновых топлив, именно при $\alpha \simeq 1{,}0-1{,}05$. На основании же наших опытов можно предполагать, что для бензола оптимальным режимом для возникновения детонации будет режим более богатых смесей ($\alpha < 0.8$).

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
3.IV.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А. С. и Янтовский С. А. Журн. физ. хим., **20**, 13, 1946.
2. Рикардо. Быстроходные двигатели внутреннего сгорания, Москва, 1932 (пер.)
3. Lovell and Campbell. Science of Petroleum IV, 3004.
4. Fenning. Rep. and Mem. Aeronautical Res. Com. No 979, 1925.
5. Maxwell and Wheeler. Journ. Inst. of Petrol. Technolog. **14**, 17[illegible], 1928; **15**, 908, 1929; Thompson and Wheeler. Ib. **21**, 931, 1935.
6. Hsich and Townend Journ. Chem. Soc. 332, 1939.
7. Spence a. Townend. Nature **155** 330, 1945.
8. Topps a. Townend. Trans. Faraday Soc. **42**, 345, 1946.
9. Соколик А. С. Изв. АН СССР. Отд. тех. № 4, 37, 1940.
10. Jost. W. Explosions- and Verbrennungsgorgänge in Gasen, стр. 467, 1939.
11. Teichmann. Zs. f. Elektrochemie **47**, 297, 1941.
12. Hinshelwood and Fort. Proc. Roy. Soc. **127**, 218, 1930.
13. Amicl. Comptes Rendues Ac. Sc. Paris **196**, 1122, 1899; 1933, **197** 984, 1933.
14. Семенов Н. Н. Цепные реакции, 1934.

О МЕХАНИЗМЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С ВИНИЛЦИАНИДОМ И α-МЕТИЛВИНИЛЦИАНИДОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

Л. Гиндин, А. Абкин и С. Медведев

Работы в области совместной полимеризации получили в последние годы широкое развитие. Помимо того, что при совместной полимеризации могут быть фиксированы отдельные элементарные акты роста цепи и соответственно установлены законы распределения мономерных единиц в макромолекуле, изучение этих реакций дает обширный материал для всестороннего рассмотрения кинетики полимеризационных процессов. Экспериментальные работы, выполненные в этой области, посвящены в основном исследованию систем, состоящих из двух или нескольких олефиновых соединений. Настоящая работа посвящена системам, в которых одним из полимеризующихся компонентов является диен.

Предварительное рассмотрение вопроса [1], а также некоторые общие положения теории бинарной полимеризации [2] даны нами раньше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты. Винилцианид был получен дегидратацией этилен-циангидрина фосфорным ангидридом. Продукт, высушенный над хлористым кальцием, подвергался двукратной перегонке, причем вторая перегонка производилась на колонке Подбильняка в токе азота, освобожденного от кислорода. Для работы применялась фракция, кипящая в пределах 78—79 °С,

$$d^{4}_{20} = 0{,}8100, \quad n^{20}_{D} = 1{,}3890.$$

α-Метилвинилцианид был синтезирован по Гаткинсу и Клоку [3] дегидратацией ацетоциангидрина фосфорным ангидридом. Очистка продукта производилась фракционированной разгонкой на колонке Подбильняка в токе азота, для работы применялась фракция, кипящая в пределах 89—90° С.

Чистый бутадиен-1,3 был получен по методу, описанному Абкиным и Медведевым [4], восстановлением в токе азота многократно перекристаллизованного тетрабромбутадиена. Для работы применялась фракция, отличающаяся отсутствием вымораживающихся при температуре —78° С примесей. Чистая перекись бензоила, применяемая в качестве возбудителя полимеризации, получалась двукратной перекристаллизацией препарата, содержащего 94—95% перекиси. Для работы применялся продукт, содержащий 98,5—99% активной перекиси.

Аппаратура и методика. Полимеризация велась в толстостенных стеклянных ампулах, причем общее количество реакционной смеси соответствовало 1—1,5 г. Заполнение ампул компонентами реакции проводилось на установке, изображенной на рис. 1, в условиях, исключающих попадание в систему кислорода воздуха. Винилцианид или α-метилвинилцианид хранился при температуре сухого льда в сосуде *8*, который отпаивался от дефлегмационной колонки *1* после перегонки мономера, и по мере надобности испарялся в баллон *Н*. Газообразный бутадиен вводился в баллон *Б* из сосуда *9*, куда предварительно вносилась оттянутая в капилляр ампула с жидким мономером. (Перед испарением мономеров баллоны *Н* и *Б* эвакуировались до высокого вакуума.) Инициатор вносился в реакционные ампулы *11* в токе азота, и после эвакуирования системы в ампулы, охлаждаемые жидким воздухом, из баллонов *Н* и *Б* вводились мономеры, количественный учет которых производился манометрически. Ампулы отпаивались и помещались в водяной термо-

стат, температура которого колебалась в пределах ±0,1°. Полимеризация проводилась при постоянном встряхивании ампул. Выход полимеризации определялся весовым путем после удаления при комнатной температуре в высоком вакууме незаполимеризовавшихся мономеров. (Для их полного удаления требовалось ~20 часов.) Необходимо отметить, что при работе в избранных условиях получаются вполне воспроизводимые результаты. В выборе методики определения процента полимеризации мы были ограничены условиями нерастворимости получаемых сополимеров в обычных растворителях. Помимо этого, в задачу нашего исследования входило количественное определение перекиси бензоила в полимерах в различных стадиях полимеризации, что требовало обработки полимеров в мягких условиях.

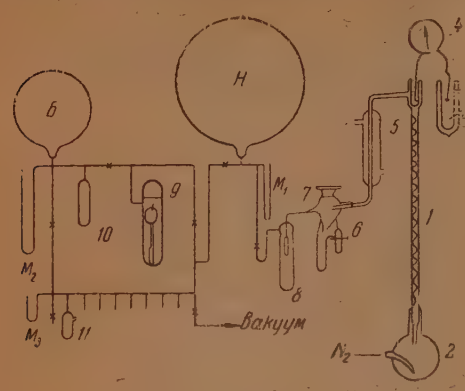


Рис. 1. Схема установки

Анализы. Содержание азота в полимере определялось по Кьельдалю. Параллельные анализы показывали вполне удовлетворительную воспроизводимость. Определение перекиси бензоила в полимере производилось следующим образом. Навеска полимера (полимер сохранялся в вакууме) 0,15—0,25 г оставлялась на 12—16 часов с 10 мл хлороформа * в атмосфере азота. Затем прибавлялось 8 мл ледяной уксусной кислоты и 0,8 мл насыщенного водного раствора KJ. Колба промывалась азотом и встряхивалась 1 час при температуре 20° С в затемненном термостате. Выделившийся иод оттитровывали гипосульфитом. При работе по этому методу получаются, как это видно из табл. 1, вполне удовлетворительные результаты.

Таблица 1

Состав исходной смеси в вес. %		Время полимеризации в часах	% полимеризации	Исх. содержание перекиси бензоила	Содержание перекиси в полимере в % от исходн.
бутадиен	винил-цианид				
70	30	48,0	31,6	1,0	45,2
70	30	48,0	32,3	1,0	44,8

Специальными опытами было показано, что в условиях анализа перекись бензоила может быть количественно определена иодометрически в присутствии сополимера. Для иллюстрации могут быть приведены следующие примеры.

	1	2
Взято перекиси бензоила	0,00515 г	0,00369 г
Перекись, содержащаяся в добавленном полимере	0,00174 г	0,00359 г
Итого	0,00689 г	0,00724 г
Найдено	0,006[illegible]5 г	0,00729 г

Результаты

Нами изучалась зависимость скорости полимеризации и состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси, глубины превращения, температуры, исходной концентрации перекиси бензоила.

*Нами было показано, что при работе с ацетоном по методу Голиссена и Германса получаются заниженные результаты.

Зависимость состава полимера и скорости полимеризации от состава исходной смеси и глубины превращения. Результаты опытов, относящихся к этому разделу, сгруппированы в табл. 2 и 3. Опыты, результаты которых приведены в табл. 2 и 3, разделены на серии, соответствующие определенному составу исходной смеси; переменным параметром в каждой серии является только время. Все опыты поставлены при 60° С в присутствии 0,6% (вес.) перекиси бензоила.

В таблицах, приведенных в статье, приняты следующие обозначения:

Содержание бутадиена и соответствующего цианида в исходной смеси в весовых %— B_1 и N_1.

Начальные количества бутадиена и соответствующего цианида в исходной смеси (в молях) — B_0 и N_0.

Наличные количества бутадиена и соответствующего цианида в исходной смеси (в молях) — B и N.

Процент полимеризации относительно исходной смеси — общий P, бутадиен P_B, цианид P_N.

Содержание цианидного полимера в сополимере в вес. % — x.

Количество заполимеризовавшегося бутадиена и соответствующего цианида (в молях)— b и n.

Время в часах — t.

Содержание перекиси бензоила в вес. % — П.

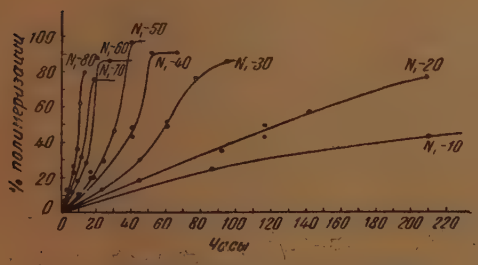


Рис. 2. Зависимость % полимеризации от состава исходной смеси: $t=60°$ С; П = 0,6

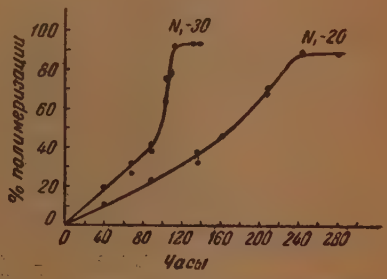


Рис. 3. Зависимость % полимеризации от состава исходной смеси: $t=60°$ С; П=0,6

На рис. 2 представлены кривые, описывающие зависимость выхода от времени полимеризации для опытов серий 1—8 (табл. 2).

На рис. 3 даны кривые для опытов серий 9—11 (табл. 3).

Полученные результаты приводят к установлению следующих закономерностей. Общая скорость полимеризации возрастает с увеличением относительного количества цианидного компонента в исходной смеси. Постоянная скорость, с которой развивается процесс вначале, с некоторого момента возрастает, причем величина этого возрастания зависит от процентного содержания цианида в исходной смеси. Как видно из рис. 2, возрастания скорости вовсе не наблюдается при полимеризации смесей с малым содержанием цианида (10 и 20%). Необходимо отметить, что в нашем случае возрастание скорости в ходе реакции не может быть приписано возможной неизотермичности процесса, как это имело место в опытах Норриша и Брукмана [5] при исследовании совместной полимеризации метилметакрилата и стирола. Это убедительно доказывается опытами с перерывом процесса. В этих опытах ампулы с реакционной смесью на определенной стадии процесса замораживались и через некоторое время снова помещались в термостат. Во всех случаях результаты таких опытов не отличались от опытов без перерыва.

Другой существенный момент, иллюстрируемый таблицами, а также графиками рис. 2 и 3, заключается в том, что полимеризация прекращается после израсходования одного из компонентов реакции. Остановка процесса происходит независимо от того, какой из мономеров — цианид или бутадиен — израсходован. Это явление, условно называемое нами

Таблица 2

Бутадиен—винилцианид

№ серии	$B_1:N_1$	№ опыта	$B_0 \cdot 10^3$	$N_0 \cdot 10^3$	t	P	P	P_N	x	$b \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$
1	90:10	1	41,7	5,15	86,50	23,7	19,88	3,82	15,75	9,31	1,82	32,39	3,33
		2	24,5	2,74	209,90	43,2	35,82	7,38	16,83	9,75	2,04	14,75	0,70
		3	16,7	2,05	269,00	54,7	45,74	8,96	16,29	8,55	1,75	8,15	0,37
		4	17,0	1,97	336,90	59,5	49,76	9,74	16,18	9,41	1,88	7,59	0,09
		5	17,2	2,14	402,50	53,2	46,35	6,85	12,74	8,95	1,35	8,25	0,79
2	80:20	1	39,30	10,20	44,75	18,4	11,60	6,80	35,83	5,77	3,42	33,53	6,78
		2	22,15	5,81	91,10	34,5	24,55	9,95	28,36	6,83	2,82	15,32	2,99
		3	14,82	3,77	116,75	49,7	35,00	14,70	29,24	6,50	2,77	8,32	1,00
		4	14,57	3,73	116,75	42,7	31,40	11,30	25,97	5,73	2,09	8,84	1,64
		5	15,32	4,00	141,33	56,8	40,60	16,20	28,33	7,83	3,20	7,49	0,80
		6	14,20	3,81	208,00	76,7	57,00	19,70	25,46	10,20	3,60	4,00	0,21
3	70:30	1	32,40	15,00	23,80	13,33	8,43	4,90	35,17	3,98	2,35	28,42	12,65
		2	13,90	6,43	46,90	30,5	18,69	11,81	37,97	3,79	2,44	10,11	3,99
		3	13,30	6,12	60,80	48,0	30,48	17,52	36,05	5,88	3,45	7,42	2,67
		4	13,40	6,10	60,80	50,8	32,60	18,20	35,25	6,33	3,58	7,07	2,52
		5	12,95	5,93	77,33	75,5	48,40	27,10	35,61	9,09	5,18	3,86	0,75
		6	12,85	5,95	95,00	85,1	55,20	29,90	34,78	10,33	5,70	2,52	0,25
4	60:40	1	27,40	20,80	18,70	16,4	—	—	—	—	—	—	—
		2	16,00	11,71	30,75	32,2	18,05	14,15	43,07	4,97	3,97	11,01	7,74
		3	11,30	8,06	41,25	42,4	23,90	18,50	42,85	4,60	3,60	6,70	4,46
		4*	11,30	8,06	41,25	48,5	30,10	18,40	37,31	5,81	3,59	5,49	4,47
		5	11,30	8,06	51,45	90,9	51,60	39,30	42,94	9,93	7,70	1,37	0,36
		6	11,00	8,80	67,90	90,5	50,70	39,80	43,66	9,47	7,50	1,53	0,25
5	50:50	1*	23,40	23,40	10,40	9,4	5,17	4,23	42,36	2,39	2,00	21,08	21,40
		2	8,80	9,45	16,80	23,0	11,00	12,00	50,81	2,00	2,21	6,80	7,24
		3	13,60	14,40	17,80	18,5	9,20	9,30	48,56	2,55	2,62	11,05	11,78
		4	9,65	9,10	17,80	18,4	—	—	—	—	—	—	—
		5	8,91	9,18	24,05	29,5	15,60	13,90	46,19	2,80	2,53	6,11	6,65
		6	9,46	9,25	31,00	46,5	24,20	22,30	47,30	4,47	4,20	4,99	5,05
		7	9,10	9,44	40,20	95,6	47,10	48,50	50,41	8,67	9,08	0,43	0,36
		8	8,96	9,13	46,20	97,0	45,50	51,50	52,65	8,20	9,40	0,76	—
6	40:60	1*	7,33	11,40	7,33	11,2	6,30	4,90	43,84	1,18	0,49	6,15	10,91
		2	7,43	11,30	14,33	27,3	13,40	13,90	51,00	2,52	2,61	4,91	8,60
		3	7,48	11,25	21,00	75,5	34,90	40,60	53,99	6,55	7,64	0,93	3,61
		4	7,20	11,52	21,00	89,6	—	—	—	—	—	—	—
		5	7,33	11,40	28,33	86,4	—	—	—	—	—	—	—
		6	7,16	11,55	38,33	87,5	45,00	42,50	48,50	8,45	8,00	—	3,55
7	30:70	1	13,80	33,50	2,25	6,4	1,80	4,60	65,73	0,85	2,19	12,95	31,31
		2	5,72	13,80	6,33	12,7	—	—	—	—	—	—	—
		3*	5,88	13,80	8,40	16,1	7,65	8,45	50,67	1,48	1,68	4,40	12,12
		4	6,01	13,70	9,50	17,9	—	—	—	—	—	—	—
		5	5,43	13,10	12,60	31,2	—	—	—	—	—	—	—
		6	5,53	13,10	14,67	48,1	19,80	28,30	59,00	3,65	5,32	1,88	7,78
		7	5,73	13,50	19,75	76,5	30,00	46,50	59,50	5,87	8,80	—	4,70
		8	5,53	13,30	24,75	74,7	31,00	43,70	58,50	5,72	8,30	—	6,00
8	20:80	1	9,70	38,70	2,75	13,0	2,85	10,15	78,20	1,37	4,91	8,32	33,79
		2*	3,97	14,40	4,67	10,85	4,63	6,22	54,20	0,84	1,15	3,13	13,25
		3	3,80	15,30	6,50	26,1	7,20	18,90	72,30	1,37	3,64	2,43	11,66
		4	3,76	14,80	7,20	21,8	8,30	13,50	60,10	1,53	2,51	2,23	12,29

Таблица 2 (продолжение)

№ серии	$B_1:N_1$	№ опыта	$B_0 \cdot 10^3$	$N_0 \cdot 10^3$	t	P	P	P_N	x	$b \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$
		5	3,68	14,80	8,67	30,4	12,20	18,20	59,70	2,23	3,38	1,45	11,42
		6	3,85	15,40	9,40	35,2	12,30	22,90	64,00	2,34	4,43	1,51	10,97
		7	3,84	14,50	10,80	62,0	18,50	43,50	70,00	3,34	8,00	0,50	6,50
		8	3,62	14,40	12,33	79,7	20,00	59,70	74,15	3,57	10,80	0,05	3,60
		9	3,80	14,50	12,00	82,1	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. В опытах, обозначенных звездочкой, получены заниженные значения содержания винилцианида. Некоторый разнобой в анализах наблюдается в опытах серии 8, что объясняется неоднородностью полимера. При работе в этих концентрационных условиях образуется значительное количество гранулированного полимера с повышенным относительно обычного полимера содержанием винилцианидного компонента. Однако расчет констант по среднему значению из ряда опытов и в этом случае приводит к удовлетворительным результатам.

Таблица 3

Бутадиен—α-метилвинилцианид

№ серий	$B_1:N_1$	№ опыта	$B_0 \cdot 10^3$	$N_0 \cdot 10^3$	t	P	P_B	P_N	x	$b \cdot 10^3$	$n \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$
9	80:20	1	14,80	2,96	40,50	11,75	8,72	3,03	25,72	1,59	0,45	13,21	2,59
		2	14,72	3,05	88,50	22,50	16,79	5,71	25,33	3,11	0,86	11,61	2,19
		3	14,60	3,12	136,50	38,05	27,88	10,17	26,69	5,15	1,52	9,45	1,69
		4	14,80	3,00	136,50	32,60	23,90	8,70	26,70	4,43	1,30	10,37	1,70
		5	14,65	3,14	160,75	45,30	33,30	12,00	26,41	5,19	1,79	9,46	1,31
		6	14,68	3,07	208,50	68,70	52,70	16,00	25,09	9,77	2,38	4,91	0,60
		7	14,63	3,07	210,25	66,60	49,35	17,25	25,66	9,19	2,58	5,49	0,45
		8	14,80	3,00	242,00	88,50	67,70	20,80	23,58	12,45	3,15	2,35	—
		9	14,80	3,00	234,00	87,00	64,80	22,20	25,45	12,00	3,30	2,80	—
10	70:20	1	12,88	4,52	39,50	19,4	11,55	7,85	40,40	2,13	1,17	10,75	3,35
		2	13,00	4,43	68,00	32,05	19,85	12,20	38,08	3,68	1,82	9,32	2,61
		3	13,10	4,40	108,75	77,8	48,30	29,50	38,11	8,98	4,41	4,12	—
		4	12,88	4,53	132,00	93,3	60,40	32,90	35,32	11,11	4,91	1,76	—
		5	12,98	4,44	111,80	92,4	59,30	33,10	36,39	10,92	4,93	2,07	—
11	86,5:13,5	1	16,00	2,02	231,10	51,60	41,00	10,60	20,75	7,60	1,60	8,40	0,42
	79,6:20,4	2	14,75	3,05	132,40	47,50	34,08	13,40	28,15	6,32	1,98	8,43	1,07
	50,4:29,6	3	13,00	4,42	92,70	46,10	29,00	16,30	35,36	5,50	2,44	7,50	1,91
	278,0:420	4	10,75	6,28	45,30	53,00	29,10	23,90	45,19	5,40	3,58	5,35	2,78

«пределом полимеризации», более наглядно может быть иллюстрировано рис. 4, на котором кривые, характеризующие зависимость выхода от времени полимеризации, представлены раздельно для бутадиена и винилцианида. Максимальный выход полимеризации имеет место при соотношении компонентов, близком к эквимолекулярному.

Весьма важной характеристикой процесса является состав полимера. Как видно из табл. 2 и 3, он мало зависит от глубины превращения смеси. Состав полимера, однако, не равен составу исходной смеси. При содержании винилцианида в исходной смеси в количестве 10—40% полимер обогащен винилцианидом относительно исходной смеси, при содержании в количестве 50—80% полимер обеднен винилцианидом относительно исходной смеси. Основные закономерности, установленные для системы бутадиен — винилцианид, справедливы и для системы бутадиен — α-метилвинил цианид.

Температурная зависимость процесса. Реакция изучалась при 50, 60 и 70° С при исходном соотношении $B_1 : N_1 = 50 : 50$. Содержание перекиси бензоила — 0,6% (вес.). Как видно из табл. 4 и рис. 5, скорость полимеризации возрастает с температурой. При 50° наблюдается значительный начальный период постоянной скорости, при 60° и особенно при 70° С скорость процесса резко возрастает, причем с самого начала реакции наблюдается прогрессивное увеличение скорости. Состав полимера при изменении температуры в изученном интервале изменяется незначительно.

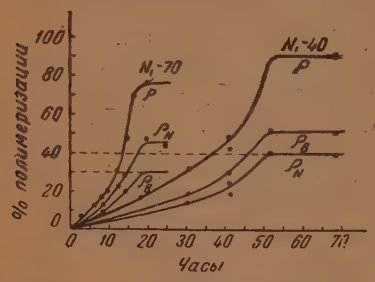


Рис. 4. Предел полимеризации: $t = 60°$ С; П = 0,6

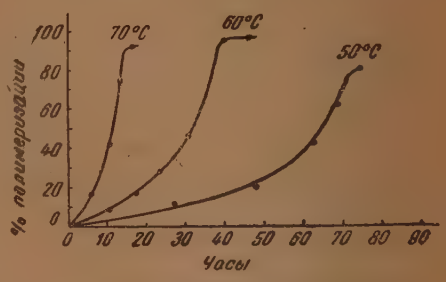


Рис. 5. Температурная зависимость процесса: $N_1 = 50$; П = 0,6

Влияние исходного содержания перекиси на скорость процесса. Исследованию были подвергнуты смеси бутадиена с винилцианидом (табл. 5) и α-метилвинилцианидом (табл. 6) при исходном соотношении $B_1 : N_1 = 30 : 70$ и 60° С.

Как видно из табл. 5 и 6, между средней скоростью * процесса W и корнем квадратным из исходной концентрации перекиси бензоила П соблюдается пропорциональная зависимость.

Таблица 4

Бутадиен—винилцианид. Серия 12—50°С; серия 13—70°С

№ серии	$B_1:N_1$	№ опыта	$B_0 \cdot 10^2$	$N_0 \cdot 10^2$	t	P	P_B	P_N	x	$b \cdot 10^2$	$n \cdot 10^2$	$B \cdot 10^2$	$N \cdot 10^2$
12	50:50	1	18,60	19,10	27,40	12,1	6,7	5,4	44,8	2,52	2,06	16,08	17,04
		2	13,80	13,80	48,00	20,8	—	—	—	—	—	—	—
		3	8,84	9,18	62,60	42,8	22,7	20,1	47,0	4,05	3,62	4,79	5,56
		4	9,20	9,38	74,30	80,7	40,4	40,3	49,9	7,44	7,56	1,76	1,82
		5	9,00	9,69	86,30	95,8	47,3	48,5	50,5	8,75	9,15	0,25	0,54
13	50:50	1	9,10	9,45	5,80	16,7	—	—	—	—	—	—	—
		2	9,80	10,20	10,80	42,0	22,8	19,2	45,7	4,53	3,85	5,27	6,35
		3	9,06	9,20	13,20	75,0	40,0	35,0	46,7	7,20	6,43	1,86	2,77
		4	8,80	9,25	16,70	91,5	48,9	42,6	46,5	8,72	7,78	0,03	1,47
		5	9,30	9,76	16,70	93,1	52,8	40,3	43,4	9,99	7,80	—	1,96

Определение перекиси в ходе полимеризации привело к весьма существенным результатам. Количество перекиси, как это видно из табл. 7, во времени быстро уменьшается и достигает нулевого значения уже на ранних стадиях процесса. Общая скорость полимеризации (рис. 2 и 3) при этом, однако, возрастает. Процесс, очевидно, развивается аналогично тому, как это происходит при полимеризации хлоропрена [6] по разветвленному механизму, за счет дополнительно возникающих растущих цепей (радикалов).

* Средняя скорость процесса выражена в процентах превращения в час.

Таблица 5

№ опыта	П	t	P	W	$\frac{W}{\sqrt{П}}$
1	0,29	64,0	26,8	0,42	0,78
2	0,60	47,0	30,0	0,64	0,83
3	1,53	30,8	42,6	1,19	0,96
4	2,94	37,2	44,1	1,39	0,82
5	5,03	25,6	46,8	1,83	0,82
6	10,10	21,3	55,4	2,62	0,82

Таблица 6

№ опыта	П	t	P	W	$\frac{W}{\sqrt{П}}$
1	0,60	43,0	18,0	0,42	0,54
2	0,60	39,5	19,4	0,49	0,63
3	0,58	28,5	12,6	0,44	0,57
4	1,98	43 0	32,5	0,76	0,54
5	2,00	43 0	34,1	0,79	0,56
6	3,19	43 0	49,5	1,15	0,58
7	4,11	43,0	59,0	1,37	0,67

Таблица 7

№ опыта	B_i	N_i	t	P	П
1	57,2	42,8	18,7	16,4	67,0
2	58,2	41,8	30,8	32,2	0,0
3	58,7	41,3	41,3	42,4	0,0
1	79,4	20,6	44,8	18,4	0,0
2	79,5	20,5	91,1	34,5	0,0
3	80,0	20,0	116,8	49,7	0,0

«Активные» свойства изучаемых сополимеров были показаны в опытах с «перерывом» процесса. В этих опытах на определенной стадии процесса из реакционной ампулы, вскрытой в атмосфере азота, удаляли мономеры и после определения процента полимеризации мономеры снова добавлялись в ампулу в количествах, соответствующих моменту остановки процесса *. Как видно из табл. 8, опыты с «перерывом» и без «перерыва» дали вполне удовлетворительную кинетическую воспроизводимость (опыты были поставлены при исходном соотношении бутадиен : винилцианид = 70 : 30, перекиси бензоила — 0,6% (вес.).

Ввиду того, что перекись бензоила полностью израсходована на относительно ранних стадиях полимеризации, развитие процесса может быть отнесено за счет активных свойств полимера.

Переосажденный полимер совершенно теряет активные свойства и не только не вызывает реакции полимеризации, но даже тормозит процесс, инициированный перекисью.

Способностью вызывать полимеризацию обладают также «активные» полихлоропрены. В этом случае, как показали Медведев, Корицкая,

* Все операции по взвешиванию ампул с полимером, а также припаивание ампул с полимером к установке производились в атмосфере азота.

Таблица 8

Время реакции до перерыва (часы)	% полимеризации до перерыва	Время реакции после перерыва (часы)	Общее время реакции (часы)	Общий % полимеризации	% перекиси бензоила (от исходной)
16,0	3,7	30,0	46,0	21,2	38,0
46,0	26,3	17,3	63,3	50,5	12,9
72,0	68,7	17,3	89,3	89,3	0,0
89,7	87,4	13,0	102,7	90,0	0,0

и Алексеева [6], «застрявшие» радикалы могут быть количественно обнаружены иодометрически. Этот метод не приводит, однако, к положительным результатам при работе с изучаемыми сополимерами, при анализе которых выделения полимером иода из иодистоводородной кислоты не наблюдается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав сополимера

При совместной полимеризации систем, в которых одним (или более) из мономеров является диолефиновое соединение, возникает, по сравнению с системами, состоящими только из олефиновых соединений, дополнительный кинетический фактор, — именно фактор разветвления цепи.

Однако основное дифференциальное уравнение состава, выведенное Майо и Льюисом [7], Алфри и Голдфингером [8] и Уоллом [9] для случая олефиновой сополимеризации, следует считать справедливым также и для нашего случая при допущении, что длина цепей достаточно велика.

Как известно, дифференциальное уравнение состава для бинарной сополимеризации имеет следующий вид:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{A}{B}\,\frac{\alpha A + B}{\beta B + A}, \qquad (1)$$

где A и B — концентрации мономеров; α и β — константы сополимеризации, выражающие относительную реакционноспособность двух видов радикалов, образующихся в актах роста цепи.*

Расчет констант α и β был произведен нами по методу Майо и Льюиса [1, 7], а также по разработанному нами упрощенному методу, сущность которого заключается в следующем. Если разложить выражение $\frac{\alpha A + B}{\beta B + A}$, стоящее в правой части дифференциального уравнения состава (1), в ряд

* Как показали Майо и Льюис, а также другие авторы, константы α и β являются отношением констант скоростей элементарных актов роста цепи; если представить, что рост цепи складывается из четырех актов

$$A^{\cdot} + A \xrightarrow{k_1} A^{\cdot},$$
$$A^{\cdot} + B \xrightarrow{k_2} B^{\cdot},$$
$$B^{\cdot} + B \xrightarrow{k_3} B^{\cdot},$$
$$B^{\cdot} + A \xrightarrow{k_4} A^{\cdot},$$

где A и B—мономерные молекулы двух компонентов сополимеризации, $A^{\cdot}$ и $B^{\cdot}$— свободные радикалы, с соответствующей концевой группой, то

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2}, \quad \beta = \frac{k_3}{k_4}$$

Тэйлора вблизи значений $\frac{A}{B}=\frac{A_0}{B_0}$ (где A_0 и B_0 — исходные концентрации компонентов) и ограничиться только первым членом разложения, уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{dA}{dB}=\frac{A}{B}\cdot\frac{\alpha\frac{A_0}{B_0}+1}{\beta+\frac{A_0}{B_0}}=K\cdot\frac{A}{B}. \qquad (2)$$

Интересно отметить, что уравнение (2) аналогично дифференциальному уравнению состава, выведенному Уоллом [10] на основе представлений о наличии только двух элементарных актов роста цепи. Однако величина K в уравнении (2), в отличие от константы в уравнении Уолла, изменяется в зависимости от исходных концентраций компонентов A_0 и B_0, но сохраняет постоянное значение в течение данного опыта (при заданных A_0 и B_0).

Упрощенное уравнение дифференциального состава (2) применимо в тех случаях, когда разность $\left(\frac{A}{B}-\frac{A_0}{B_0}\right)$ невелика; это условие осуществляется для ряда бинарных систем при малой и средней глубине полимеризации. При интегрировании уравнения (2) получаем

$$\frac{A}{A_0}=\left(\frac{B}{B_0}\right)^K. \qquad (3)$$

(Уравнение (3) было иным способом получено Уоллингом и Бриггсом [11] при рассмотрении n-компонентных систем.)

Подставляя в уравнение (3) экспериментальные значения исходных концентраций (A_0 и B_0) и наличных концентраций (A и B), можно вычислить величину K. В наших опытах величина K сохраняла постоянное значение вплоть до 50—60% полимеризации, что указывает на применимость уравнения (3) в этой области превращений.

Вычислив значения K для ряда опытов с различным исходным соотношением компонентов, можно найти константы α и β. Из уравнения (2) следует, что

$$\alpha=K\cdot\frac{B_0}{A_0}\beta+K-\frac{B_0}{A_0}. \qquad (4)$$

По пересечению прямых, описываемых уравнением (4), для различных значений A_0 и B_0 и соответствующих им K находим константы α и β.

Изложенный нами метод, по сравнению с методом Майо и Льюиса, отличается значительной простотой. Значения констант, вычисленных нами обоими методами, совпали между собой. Для системы винилцианид — бутадиен: $\alpha = 0{,}25$; $\beta = 0{,}33$; для системы α-метилвинилцианид — бутадиен: $\alpha = 0{,}15$; $\beta = 0{,}32$ (константа α относится к соответствующему цианидному радикалу; константа β — к бутадиеновому радикалу). Таким образом, при построении макромолекулярной цепи оба компонента образуют преимущественно чередующиеся структуры, причем склонность к чередованию яснее выражена у α-метилвинилцианида.

Из экспериментальных данных, приведенных выше, видно, что состав сополимера существенным образом зависит от состава исходной смеси, причем в одной зоне составов полимер обогащен цианидным компонентом по сравнению с исходной смесью, в другой обеднен. Только в некоторых случаях составы исходной смеси и сополимера весьма близки между собой.

Авторами было ранее показано [2], что только при единственном для данной пары мономеров исходном соотношении состав полимера равен

составу исходной смеси в течение всего процесса полимеризации, а именно, в том случае, когда

$$\frac{A_0}{B_0} = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}. \tag{5}$$

(Уолл [9] назвал такие смеси «ацеотропными».)

В случае

$$\frac{A}{B} < \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \tag{6}$$

легко показать совместным решением (6) и (1), что

$$\frac{dA}{dB} > \frac{A}{B}, \tag{7}$$

т. е. сополимер обогащен, по сравнению с исходной смесью, тем из компонентов, которого в последней содержится меньше, чем в «ацеотропной» смеси» (это положение справедливо при $\alpha < 1$ и $\beta < 1$, что соответствует описываемым нами системам).

Для системы винилцианид — бутадиен «ацеотропная смесь» (рассчитанная по уравнению (5)) содержит 47,2% мол (46,7% вес.) винилцианида. Таким образом, если исходная смесь содержит меньше 46,7% (вес.) винилцианида, полимер должен быть обогащен этим компонентом; при содержании винилцианида в исходной смеси больше 46,7% вес. сополимер должен быть им обеднен.

Для системы бутадиен—α-метилвинилцианид «ацеотропная смесь» содержит 44,4% мол α-метилвинилцианида (49,7% вес.).

Пользуясь уравнением состава, можно не только объяснить качественное соотношение между составом исходной смеси и полимера, но и дать количественный расчет состава полимера при любом соотношении компонентов в исходной смеси.

Интегральный состав сополимера (молярная доля компонента A в сополимере к данной стадии превращения) выражается соотношением

$$x' = \frac{A_0 - A}{(A_0 - A) + (B_0 - B)}. \tag{8}$$

Из (8) и (3) получаем

$$x' = \frac{A_0\left[1 - \left(\frac{B}{B_0}\right)^K\right]}{A_0\left[1 - \left(\frac{B}{B_0}\right)^K\right] + (B_0 - B)}. \tag{9}$$

Уравнение (9) является приближенным уравнением интегрального состава и применимо в той же области превращений, как и исходное уравнение (3).

В табл. 9 нами приводятся экспериментальные и расчетные данные, характеризующие состав сополимера в начальной и средней стадии процесса при различном соотношении компонентов в исходной смеси.

Как видно из табл. 9, уравнение (9) вполне удовлетворительно описывает зависимость между составом исходной смеси и составом полимера. Для системы бутадиен — α-метилвинилцианид уравнение (9) также соблюдается с достаточной степенью точности.

В течение данного процесса, т. е. при заданном соотношении компонентов в исходной смеси, когда переменным параметром является только время, состав полимера изменяется весьма незначительно.

Таблица 9

Содержание винилцианида в исходной смеси в вес. %	9,9	20,5	31,3	41,8	49,0	51,0	60,0	70,0	78,8	79,6
То же, в сополимере (экспер. данные)	16,83	28,36	37,97	43,07	47,30	48,55	51,00	59,00	70,00	64,00
То же, в сополимере (расчет по ур-нию (9)) . .	16,3	29,2	38,2	44,3	48,2	49,8	54,5	62,1	72,3	69,6

Таблица 10

Винилцианид—бутадиен

$(N_1 : B_1 = 30 : 70)$

% полимеризации . . .	13,33	30,50	48,70	50,80	75,50	85,10
Содержан. цианидного компонента в сополимере, вес. %	35,17	37,97	36,05	35,26	35,61	34,78

Аналогичная картина наблюдается и в опытах других серий. Расчет интегрального состава сополимера по приближенной формуле (9) для различных стадий превращения $\left(\text{т. е. для различного соотношения } \frac{B}{B_0}\right)$ показывает, что состав сополимера в ходе процесса, действительно, должен меняться в довольно узких пределах. Результаты расчетов для системы винилцианид — бутадиен представлены нами графически на диаграмме составов (рис. 6). По оси абсцисс отложены интегральный и дифференциальный состав полимера, выраженный в молярных долях винилцианидного компонента, по оси ординат — сумма наличных концентраций компонентов, выраженных в молярных долях по отношению к исходной смеси. Дифференциальный состав полимера, т. е. состав инкремента полимера, образовавшегося в данный момент времени, был рассчитан по упрощенному уравнению (2). При данном выборе координатных осей диаграмма составов является графическим выражением функции распределения полимера по составу, так как показывает, какая доля исходной смеси полимеризуется в некотором интервале составов от x_1 до x_2 (см. рис. 6). Соответствующие элементы площади S_1 и S_2 выражают число молей заполимеризовавшихся компонентов A и B в данном интервале.

Диаграмма составов (рис. 6) дает несколько искаженную картину изменения состава сополимера в ходе процесса, так как в основу ее положены не точные, а приближенные уравнения состава ((2) и (9)). Эти уравнения, как уже указывалось, неприменимы к конечной стадии полимеризации.

Для более точного расчета состава полимера следует пользоваться дифференциальным уравнением (1). После интегрирования (1) получаем

$$Z^{m_1}\left(Z-\frac{\beta-1}{\alpha-1}\right)^{m_2}=B\frac{Z_0^{m_1}}{B_0}\left(Z_0-\frac{\beta-1}{\alpha-1}\right)^{m_2}, \qquad (10)$$

где

$$Z=\frac{A}{B};\quad Z_0=\frac{A_0}{B_0};\quad m_1=\frac{\beta}{1-\beta};\quad m_2=\frac{1-\alpha\beta}{(1-\beta)(\alpha-1)}.$$

Расчет состава по уравнению (10) затруднителен, так как функция $A = f(B)$ не выражена в явной форме. Мы нашли зависимость $A = f(B)$ по уравнению (10) графическим путем. Уравнение (10) может быть преобразовано к следующему виду:

$$AB^{\frac{m_2-m_1-1}{m_1}}=\gamma, \tag{11a}$$

$$M^{1/m_1}\left(A-\frac{\beta-1}{\alpha-1}B\right)^{\frac{-m_2}{m_1}}=\gamma, \tag{11b}$$

где $M=\frac{Z_0^{m_1}}{B_0}\left(Z_0-\frac{\beta-1}{\alpha-1}\right)^{m_2}$; γ — произвольно выбранный параметр.

Уравнение (11a) представляет собой гиперболу, уравнение (11b) — прямую; точка их пересечения является точкой искомой кривой $A = f(B)$. Задаваясь рядом произвольных значений γ и нанеся на график семейство

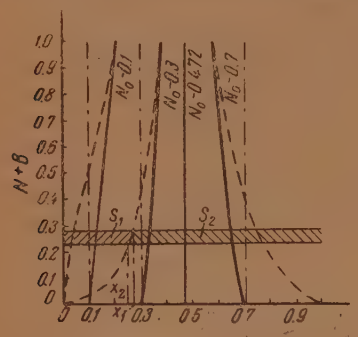


Рис. 6. Диаграмма составов [вычисл. по ур-ниям (2) и (9)]:

Состав полимера: — — — дифференциальный; интегральный; компоненты: A — цианид (N); B — бутадиен (B)

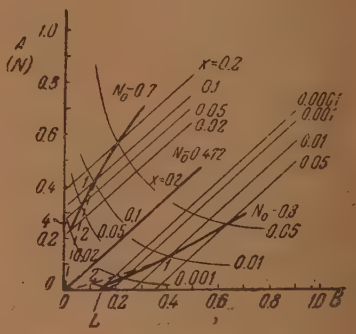


Рис. 7. Зависимость $A = f(B)$ [$N = f(B)$]:

——— точное уравнение; — — — приближенное уравнение

соответствующих гипербол и прямых, можно вычертить кривую $A = f(B)$. Мы произвели такое построение для системы бутадиен — нитрил акриловой кислоты для двух составов исходной смеси ($N_0 = 0{,}3$ и $N_0 = 0{,}7$) (см. рис. 7). Необходимо отметить, что уравнения (10) и (11) справедливы только при $Z_0 = \frac{A_0}{B_0} > \frac{\beta-1}{\alpha-1}$, так как в противном случае константа M является мнимой величиной. При $\frac{A_0}{B_0} < \frac{\beta-1}{\alpha-1}$ следует переименовать компоненты A и B и константы α и β. Для сравнения на рис. 7 нанесена кривая $A = f(B)$, вычисленная по приближенному уравнению (3). Из чертежа видно, что кривая *1* (точное уравнение) в противоположность кривой *2* (приближенное уравнение) весьма близка к прямой, т. е $\frac{dA}{dB} \approx \text{const}$. Иначе говоря, состав сополимера в ходе процесса изменяется весьма незначительно. Между кривыми *1* и *2* есть еще одно существенное отличие: кривая *1* подходит весьма близко к одной из координатных осей (т. е. концентрация одного из компонентов становится весьма близ-

кой к нулю при значительной концентрации второго компонента). Это практически полное исчерпание лишь одного из компонентов реакции действительно наблюдалось в наших опытах. На этой стадии процесс останавливается — наступает «предел полимеризации».

Это явление подробно рассмотрено нами ранее [2]. На основании данных рис. 7 построена диаграмма составов (рис. 8), соответствующая точному уравнению (10), из которой видно, что весьма небольшое изменение состава сополимера в ходе процесса, наблюдавшееся в опытах, находит свое количественное объяснение.

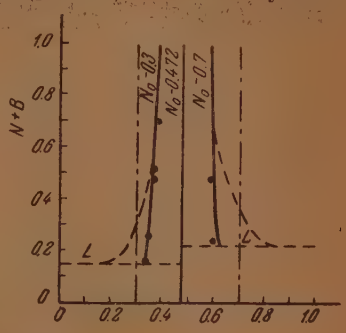


Рис. 8. Диаграмма составов [вычисл. по ур-нию (11)]:
Состав полимера: — — — дифференциальный; ——— интегральный; ● — экспериментальные точки

Как было указано в экспериментальной части работы, состав полимера весьма мало зависит от изменения температуры реакции в изученном интервале (50—70° С). Это явление, очевидно, должно быть объяснено следующим образом. Состав сополимера, как это следует из уравнений (1) или (10), зависит не от констант скоростей элементарных актов роста цепи, а от их отношений, т. е. от констант $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ и $\beta = \frac{k_3}{k_4}$. При изменении температуры (в узкой зоне) константы k_1, k_2, k_3 и k_4, конечно, будут изменяться. Однако их отношения $\frac{k_1}{k_2}$ и $\frac{k_3}{k_4}$ будут изменяться мало.

Резюмируя изложенные выше соображения относительно зависимости состава сополимера от условий реакции, можно сказать, что состав сополимера определяется главным образом природой компонентов (константами α и β) и составом исходной смеси. Прочие факторы существенного влияния на состав не оказывают.

Распределение мономерных единиц в макромолекуле сополимера. Авторами было показано [2], что знание констант α и β для данной пары мономеров даст возможность рассчитать внутримолекулярное распределение в макромолекулярной цепи. Выведенная нами функция распределения имеет следующий вид:

$$F_{A_n} = f_{BA}\left(\frac{f_{AA}}{f_{AA}+f_{AB}}\right)^{n-1}\frac{f_{AB}}{f_{AA}+f_{AB}}\cdot n, \qquad (12a)$$

$$F_{B_n} = f_{AB}\left(\frac{f_{BB}}{f_{BB}+f_{BA}}\right)^{n-1}\frac{f_{BA}}{f_{BB}+f_{BA}}\cdot n, \qquad (12b)$$

где F_{A_n} и F_{B_n} — молярные доли звеньев макромолекулярной цепи, составленных соответственно из компонента A и компонента B и имеющих n мономерных единиц. Мономерной единицей мы называем молекулу мономера, вошедшую в макромолекулярную цепь; звеном — часть макромолекулы, составленную из одинаковых мономерных единиц; f_{AA}, f_{AB}, f_{BA} и f_{BB} — вероятности образования структур — А — А—; —А—В—; —В—А; —В—В—. Значения соответствующих вероятностей определяются уравнениями:

$$f_{AA} = \frac{\alpha\left(\frac{A}{B}\right)^2}{\alpha\left(\frac{A}{B}\right)^2 + 2\left(\frac{A}{B}\right) + \beta}, \qquad (13a$$

$$f_{AB}=f_{BA}=\frac{\left(\frac{A}{B}\right)}{\alpha\left(\frac{A}{B}\right)^2+2\left(\frac{A}{B}\right)+\beta}, \tag{13b}$$

$$f_{BB}=\frac{\beta}{\alpha\left(\frac{A}{B}\right)^2+2\left(\frac{A}{B}\right)+\beta}. \tag{13c}$$

Для «ацеотропных» смесей значения вероятностей в ходе реакции не изменяются:

$$\frac{A}{B}=\frac{\beta-1}{\alpha-1}=\text{const} \tag{5}$$

и поэтому функции распределения F_{A_n} и F_{B_n} также постоянны в течение всего процесса. Результаты расчета внутримолекулярного распределения для изучаемых нами систем (для случая «ацеотропной» смеси) даны в табл. 11.

Таблица 11

Доля структур в полимере

I—винилцианид; II—α-метилвинилцианид

Структуры	Сополимер I—бутадиен	Сополимер II—бутадиен
— N —	0,317	0,355
— N — N —	0,115	0,074
— N — N — N —	0,031	0,012
Остальные цианидные звенья . . .	0,009	0,003
Итого . . .	0,472	0,444
— B —	0,283	0,234
— B — B —	0,152	0,162
— B — B — B —	0,061	0,059
Остальные бутадиеновые звенья . .	0,032	0,091
Итого . . .	0,528	0,556

Таким образом, в обоих полимерах преобладает правильное чередование компонентов. В сополимере винилцианид — бутадиен на долю правильно чередующихся структур приходится $\frac{0{,}317\cdot100}{0{,}472}=67\%$ от всего количества цианида; в сополимере α-метилвинилцианид — бутадиен— $\frac{0{,}355\cdot100}{0{,}444}=80\%$ наличного цианида, т. е. во втором случае регулярность строения ярче выражена. Качественно вывод согласуется с экспериментальными результатами Алексеевой [12], но количественное совпадение результатов нашего расчета с данными Алексеевой наблюдается не по всем структурам. Возможно, что это связано с неполнотой озонолиза (Алексеевой удалось перевести в соответствующие эфиры примерно 70% взятого сополимера) и с трудностью идентификации отдельных продуктов озонолиза.

Некоторые кинетические особенности процесса

Абкиным, Медведевым и Гиндиным [4] были сформулированы в общем виде характерные особенности процесса совместной полимеризации бутадиена и винилцианида, протекающего под влиянием перекиси бензоила.

Подробное количественное описание скорости процесса представляет весьма сложную задачу и в настоящее время не может быть дано в относительно простой форме. Мы ограничим свою задачу рассмотрением начального момента реакции, когда генерация активных центров происходит главным образом за счет реакций инициирования, а не за счет разветвлений. Выведенное для этой стадии процесса уравнение скорости, как это будет показано ниже, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Рядом исследователей [13, 14] было показано, что роль перекиси бензоила в процессе полимеризации связана с актами инициирования, причем расчет показал, что наиболее вероятным предположением является образование начальных активных центров через промежуточный комплекс (АП) (где А — молекула мономера, П — перекиси бензоила). При совместной полимеризации можно ожидать образования начальных активных центров при реакции с перекисью любого из мономеров. Экспериментально, однако, было показано, что раздельная полимеризация бутадиена под влиянием перекиси бензоила протекает со значительно меньшими скоростями, чем полимеризация винилцианида. Предположение о том, что при совместной полимеризации бутадиена и соответствующего цианида ответственным за образование начальных активных центров является цианидный компонент, подтверждается тем фактом, что общая скорость процесса возрастает при увеличении относительного количества цианида в исходной смеси. Опытами было показано, что количество перекиси бензоила в процессе полимеризации быстро уменьшается. Скорость реакции, однако, при этом возрастает, что указывает на возникновение дополнительных активных центров за счет реакций разветвления, являющихся единственным источником генерации активных центров с момента полного исчерпания перекиси бензоила. В этом отношении процесс развивается аналогично тому, как это происходит при жидкофазной полимеризации хлоропрена [6]. При совместной полимеризации бутадиена и цианидов были обнаружены «пределы полимеризации». Сущность этого явления, как уже указывалось, заключается в том, что полимеризация прекращается, когда один из компонентов (безразлично — бутадиен или цианид) полностью исчерпывается. Это обстоятельство указывает на то, что для возникновения реакций разветвления необходимы оба компонента.

Установленные нами закономерности приводят к мысли, что наиболее вероятным механизмом этого разветвления является следующий. Активация двойной связи бутадиенового компонента происходит при взаимодействии растущей цепочки с мономером противоположной природы в случае наиболее выгодного распределения выделяющейся при актах роста энергии. Повидимому, наиболее выгодными случаями являются активация двойной связи в концевой бутадиеновой молекуле растущей частицы или в присоединяющейся мономерной молекуле бутадиена.

Если в системе остается только один из компонентов и, помимо этого, инициатор полностью израсходован, исчезает источник генерации новых активных центров, а растущие цепи гибнут вследствие обрыва, и процесс останавливается. Наиболее вероятным видом обрыва цепей следует считать рекомбинацию. Найденная нами пропорциональная зависимость начальной скорости реакции от корня квадратного из концентрации перекиси подтверждает это предположение. Обрыв цепей может происходить вследствие непосредственного взаимодействия растущих частиц или же в результате передачи цепи через низкомолекулярные продукты, всегда имеющиеся в системе, например димеры. Образующиеся при этом низко-

молекулярные радикалы обладают большой подвижностью относительно остальной системы и при встрече с растущей частицей соединяются с ней. Следует думать, что этот вид обрыва играет, повидимому, преобладающую роль в конечной стадии реакции.

При рассмотрении начального момента реакции, когда полимеризация развивается главным образом за счет инициатора, процесс совместной полимеризации бутадиена B и цианида A под влиянием перекиси бензоила Π может быть представлен следующей схемой.

Образование начальных активных центров:

$$A + \Pi \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \left| A\Pi \right|, \tag{14}$$

$$\left| A\Pi \right| + A \xrightarrow{k_3} CO_2 + 2RA^{\cdot}, \tag{15}$$

где $RA^{\cdot}$ — начальный активный центр. Схема разложения перекиси бензоила принята по Гелиссену и Германсу.

Рост цепей:

$$RA^{\cdot} + A \xrightarrow{k_4} RAA^{\cdot}, \tag{16}$$

$$RA^{\cdot} + B \xrightarrow{k_5} RAB^{\cdot} \tag{16a}$$

и т. д.

Обрыв цепей:

$$R_n + R_m \xrightarrow{k_6} P_{n+m}. \tag{17}$$

Здесь R_n и R_m — радикалы; P_{n+m} — полимер.

Мы допускаем, что скорость рекомбинации одноименных и разноименных радикалов одинакова. В дальнейшем мы будем обозначать через R растущие цепи, вне зависимости от конечной группы, причем

$$R = A^{\cdot} + B^{\cdot}, \tag{18}$$

где $A^{\cdot}$ — растущая частица, оканчивающаяся мономерной единицей A $B^{\cdot}$ — оканчивающаяся мономерной единицей B.

При стационарном режиме:

$$\frac{dR}{dt} = 0, \tag{19}$$

$$W_0 - k_6 R^2 = 0, \tag{20}$$

где

$$W_0 = k_3 (A\Pi) A \tag{20a}$$

— скорость образования начальных активных центров. Стационарная концентрация комплекса $(A\Pi)$ из (14) и (15) будет

$$\left| A\Pi \right| = \frac{k_1 A\Pi}{k_2 + k_3 A} \tag{20b}$$

при условии

$$k_3 A \gg k_2. \tag{20c}$$

т. е., если скорость реакции между комплексом и мономером много больше скорости распада комплекса на исходные продукты, из (20a), (20b) и (20c) следует, что скорость образования начальных активных центров W_0 выразится следующим уравнением:

$$W_0 = K' A\Pi; \tag{21}$$

из (20) и (21) получаем

$$R = KA^{1/2}\Pi^{1/2}. \tag{22}$$

Условие стационарности, принятое при выводе дифференциального уравнения состава (1), выражается

$$K_{A\cdot B}A^{\cdot}B = K_{B\cdot A}B^{\cdot}A. \tag{23}$$

Скорость расходования компонентов A и B выражается следующими уравнениями:

$$-\frac{dA}{dt} = K_{A\cdot A}A^{\cdot}A + K_{B\cdot A}B^{\cdot}A, \tag{24}$$

$$-\frac{dB}{dt} = K_{A\cdot B}A^{\cdot}B + K_{B\cdot B}B^{\cdot}B. \tag{24a}$$

Подставляя в уравнения (24) стационарные концентрации A· и B·, найденные из уравнений (18), (22) и (23), получаем

$$-\frac{dA}{dt} = KA^{3/2}\Pi^{1/2}\left(\frac{K_{A\cdot A}K_{B\cdot A}A}{K_{B\cdot A}A + K_{A\cdot B}B} + \frac{K_{B\cdot A}K_{A\cdot B}B}{K_{B\cdot A}A + K_{A\cdot B}B}\right), \tag{25}$$

$$-\frac{dB}{dt} = KA^{1/2}B\Pi^{1/2}\left(\frac{K_{A\cdot B}K_{B\cdot A}A}{K_{B\cdot A}A + K_{AB}B} + \frac{K_{B\cdot B}K_{A\cdot B}B}{K_{B\cdot A}A + K_{A\cdot B}B}\right). \tag{25a}$$

Допустим, что растущие частицы, оканчивающиеся B·, обладают значительно меньшей способностью к реакции, чем частицы, оканчивающиеся A·, т. е. что

$$K_{A\cdot B} \gg K_{B\cdot A}. \tag{25b}$$

(Это допущение согласуется с экспериментальным фактом, согласно которому скорость совместной полимеризации резко снижается при увеличении концентрации дивинильного компонента в исходной смеси, что не может быть объяснено только изменением концентрации начальных активных центров.)

Из (25), (25a) и (25b) следует

$$-\frac{dA}{dt} = KA^{3/2}\Pi^{1/2}\left(\frac{K_{A\cdot A}K_{B\cdot A}}{K_{A\cdot B}}\cdot\frac{A}{B} + K_{B\cdot A}\right), \tag{26}$$

$$-\frac{dB}{dt} = KA^{1/2}B\Pi^{1/2}\left(K_{B\cdot A}\frac{A}{B} + K_{B\cdot B}\right). \tag{26a}$$

Уравнение (26) удобнее преобразовать (умножив и разделив правые части уравнений на $K_{B\cdot A}$ (к следующему виду:

$$-\frac{dA}{dt} = KK_{B\cdot A}A^{3/2}\Pi^{1/2}\left(\alpha\frac{A}{B} + 1\right), \tag{27}$$

$$-\frac{dB}{dt} = KK_{B\cdot A}A^{1/2}B\Pi^{1/2}\left(\frac{A}{B} + \beta\right), \tag{27a}$$

где α и β — константы сополимеризации, значение которых дано выше.

Из уравнений (27) легко получить дифференциальное уравнение состава (1).

Уравнения (27) дают возможность вычислить начальную скорость полимеризации для каждого компонента.

Общая скорость процесса выражается уравнением

$$W = -\frac{d(A+B)}{dt} = K^{*}A^{1/2}\Pi^{1/2}\left(\alpha\frac{A^2}{B} + 2A + \beta B\right). \tag{28}$$

Необходимо отметить, что упрощенные уравнения (26) могут быть получены при условии, если B не очень мало. Дифференциальные уравнения скорости (27) и (28) неприменимы для B, близких к 0.

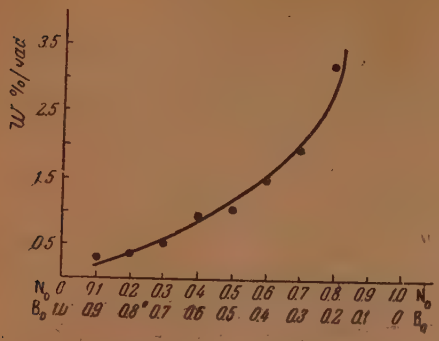


Рис. 9. Зависимость начальной скорости от состава исходной смеси:
——— расчетные данные; ●●● — экспериментальные

Для системы бутадиен — винилцианид (при 60° С) уравнение (28) принимает вид:

$$W = 35 N_0^{1/2} \Pi^{1/2} \left(0{,}25 \frac{N_0^2}{B_0} + 2N_0 + 0{,}33 B_0 \right), \qquad (29)$$

где скорость процесса W выражена в процентах (вес.) превращения в час, а концентрация перекиси бензоила и мономеров — в молекулярных долях. Как видно из рис. 9 и табл. 12, где приведены результаты расчета начальных скоростей (по уравнению (29)), вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 12

Начальные скорости—расчетные и экспериментальные

N_0	B_0	W эксп	W расч
0,1	0,9	0,26	0,20
0,2	0,8	0,40	0,39
0,3	0,7	0,59	0,60
0,4	0,6	0,89	0,87
0,5	0,5	1,05	1,17
0,6	0,4	1,54	1,56
0,7	0,3	2,00	2,05
0,8	0,2	8,20	2,84
0,85	0,15	—	3,75

При 50° С значение константы $K^* = 13{,}2$; при 70° С $K^* = 86$. Суммарная энергия активации составляет 20 900 кал/мол.

ВЫВОДЫ

1. Изучена совместная полимеризация бутадиена с винилцианидом и α-метилвинилцианидом в жидкой фазе под влиянием перекиси бензоила.

2. Предложен простой метод расчета констант сополимеризации α и β.

3. Показано, что уравнение состава, выведенное с учетом четырех элементарных актов роста цепи, вполне удовлетворительно описывает найденную экпериментально зависимость состава полимера от состава исходной смеси и глубины превращения.

4. На основании экспериментальных данных и исследования уравнения состава сделано общее заключение о том, что состав полимера определяется природой компонентов (константами α и β), соотношением компонентов в исходной смеси и, в меньшей степени, глубиной превращения; прочие факторы существенного влияния на состав полимера не оказывают.

5. Вычислено распределение мономерных единиц в макромолекуле сополимера для случая «ацеотропных смесей. Показано, что преобла-

дающей структурой, в особенности для системы α-метилвинилцианид — бутадиен, является правильное чередование компонентов.

6. Показано, что начальная скорость процесса определяется исходными концентрациями перекиси бензоила и соответствующего цианида. На ранней стадии процесса перекись нацело разлагается; начиная с этого момента реакция развивается исключительно за счет разветвлений цепи. Обрыв цепей совершается за счет рекомбинации.

7. Установлено явление «предела полимеризации», заключающееся в том, что процесс останавливается, когда в системе полностью исчерпывается один (любой) из компонентов. Это явление связано с особым характером разветвлений цепи, для осуществления которых необходимо наличие в системе обоих компонентов.

8. Сделано предположение, что радикалы с цианидной концевой группой обладают значительно большей способностью к реакциям, чем радикалы с бутадиеновой концевой группой. На основании этого допущения выведено уравнение скорости для начальной стадии процесса, которое вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
8. II 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абкин, С. Медведев и Л. Гиндин, Труды 3-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям.
2. Л. Гиндин, А. Абкин и С. Медведев, Доклады АН СССР **56**, 2, 177, 1947.
3. D. Gotkis and J. B. Cloke, J. Am. Ch. Soc. **56**, 2710, 1934.
4. А. Абкин и С. Медведев, ЖФХ, **13**, 705, 1939.
5. R. G. W. Norrich a. E. F. Brookman, Proc. Roy. Soc. (A) **171**, 147, 1939.
6. С. Медведев, О. Корицкая и Е. Алексеев, ЖФХ **17**, 392, 1943.
7. F. R. Mayo a. F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1594, 1944.
8. T. Alfrey a. C. Goldfinger, Chem. Phys. **6**, 1944.
9. F. Wall, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2050, 1944.
10. F. Wall, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1862, 1941.
11. C. Walling a. E. R. Briggs, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1774, 1945.
12. Е. Алексеева, ЖОХ **15**, 1426, 1940.
13. С. Каменская и С. Медведев, ЖФХ **14**, 922, 1940.
41. P. D. Bartlett a. R. Altschul, J. Am. Chem. Soc. **67**, 812, 1945.

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА

IV. О ПРИРОДЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ

Э. А. Блюмберг и Д. А. Франк-Каменецкий

В предыдущих работах по термическим реакциям ацетилена [1] и [2] мы изложили результаты экспериментов и на их основании предложили механизм термической полимеризации и взрывного распада ацетилена и его реакции с окисью азота. Начальной стадией термической полимеризации ацетилена является так называемый «период индукции», во время которого давление реагирующего газа остается постоянным. Уже самый факт существования периода индукции свидетельствует, что полимеризация ацетилена не является простой бимолекулярной реакцией.

Одним из нас установлено, что прибавление к ацетилену малых количеств окиси азота очень сильно увеличивает период индукции процесса полимеризации. Добавка уже незначительных количеств окиси азота (доли процента) увеличивает период индукции чрезвычайно сильно. При низких температурах (400° С) он доходит до нескольких часов. Все эти факты делают весьма вероятным предположение, что полимеризация ацетилена идет через посредство свободных радикалов. Кинетическая схема такого рода и была предложена одним из нас [1].

В настоящей работе мы опишем эксперименты, поставленные специально для того, чтобы доказать, что период индукции связан с накоплением в реагирующей системе каких-то лабильных промежуточных продуктов — скорее всего, свободных радикалов.

Решающим опытом в этом направлении нам представляется следующий. По истечении некоторой части периода индукции мы резко меняем давление реагирующей газовой смеси посредством откачки части ацетилена из сосуда или добавки свежего ацетилена. При этом оказалось, что при понижении давления период индукции резко возрастает, при повышении — сокращается.

Так, при температуре 450° С и давлении 200 мм Hg нормальная продолжительность периода индукции составляла около 12 мин.

Если по истечении примерно половины этого времени (через 5 мин. после начала опыта) давление в реакционном сосуде увеличивалось примерно вдвое посредством добавки свежего ацетилена (от 221 до 390 мм Hg). то период индукции резко сокращался: явственное падение давления начиналось уже через 0,5 мин. после добавки.

Если же, напротив, в конце периода индукции (через 10 мин. после начала опыта) из сосуда быстро откачивалась половина содержащегося в нем газа (давление снижалось от 200 до 100 мм Hg), то реакция начиналась только через 14 мин. после момента откачки.

Далее стационарная реакция протекала во всех случаях со скоростью, соответствующей окончательному давлению.

Эти результаты, по нашему мнению, с полной определенностью доказывают, что в периоде индукции происходит накопление в системе по меньшей мере двух последовательных лабильных промежуточных продуктов, концентрации которых изменяются со временем существенно нестационарным образом. При резком понижении давления в ходе периода индукции фактическая концентрация первого промежуточного продукта (радикала R_1

в нашей схеме [1]) сделается выше стационарной, и в течение некоторого времени он будет расходоваться.

Только после того как будет достигнута концентрация второго радикала R_2, соответствующая новому давлению, начнется снова процесс накопления радикала R_1, который в конечном счете приведет к измеримой скорости реакции по прошествии нового периода индукции.

Для предложенной нами [1] конкретной схемы механизма реакции эти качественные рассуждения можно легко подкрепить анализом кинетических уравнений. В этой схеме участвуют три промежуточных продукта: один димерный и два мономерных радикала. Обозначим концентрацию димерного радикала через dim', мономерных через R_1 и R_2 соответственно. Тогда из нашей схемы [1] получаются следующие уравнения для изменения концентраций R_1 и R_2 со временем:

$$\frac{dR_1}{dt} = 2k_1' \dim' + k_2 R_1 \dim' - 2k_3 R_1^2 - k_4 R_1 + k_5 R_2 \dim', \tag{1}$$

$$\frac{dR_2}{dt} = k_4 R_1 - k_5 R_2 \dim'. \tag{2}$$

Здесь $k'_1, \ldots, k_5$ — константы скоростей элементарных процессов, входящих в нашу схему (1).

Относительно димерного радикала предполагается, что скорости его образования и распада весьма велики, так что он все время находится в равновесии и его концентрация пропорциональна квадрату давления

$$\dim' = Kp^2. \tag{3}$$

Стационарная концентрация радикала R_2 выражается как

$$R_{2\,\text{ст}} = \frac{k_4}{k_5 \dim'} R_1,$$

т. е. при данной концентрации R_1 стационарная концентрация R_2 обратно пропорциональна квадрату давления. Если мы в ходе периода индукции резко снизим давление, то концентрация димерного радикала dim' мгновенно уменьшится согласно (3). Но тогда, согласно (1), $\frac{dR_1}{dt}$ станет отрицательной, и концентрация R_1 не только перестанет возрастать, но начнет уменьшаться. Этому будет сопутствовать в течение некоторого времени возрастание концентрации R_2 согласно (2). И уже после того как R_2 достаточно возрастет, производная $\frac{dR_1}{dt}$ согласно (1) сделается положительной, и начнется вновь нарастание концентрации R_1.

Таким образом, предложенная в нашей работе [1] кинетическая схема прекрасно объясняет описанные в настоящей работе экспериментальные факты.

Следует отметить, что далеко не всякая кинетическая схема, даже и с участием лабильных промежуточных продуктов, привела бы к такому результату. В частности, если бы мы приняли, что только концентрация одного радикала R_1 меняется существенно нестационарным образом, то после понижения давления она могла бы уменьшаться, но никак не могла бы сделаться ниже стационарной концентрации, отвечающей новому давлению. Таким образом, никакая кинетическая схема с одной нестационарной концентрацией не могла бы объяснить затягивания периода индукции при откачке части реагирующего газа из сосуда. Тем более это

относится к схемам, в которых вообще отсутствуют лабильные промежуточные продукты.

Если бы в периоде индукции происходило только накопление или удаление каких-либо стабильных веществ, то откачка части реагирующего газа перед самым концом периода индукции никак не могла бы вызвать резкого затягивания начала реакции.

То, что период индукции не связан с удалением каких-либо примесей (в частности окиси азота), содержащихся в реагирующем газе, подтверждается также проведенными нами многочисленными опытами по влиянию очистки ацетилена на период индукции и кинетику димеризации.

Для выяснения этого вопроса мы производили очистку ацетилена различными химическими реагентами, подвергали его многократной перегонке при температуре жидкого воздуха, откачивая неацетиленовые фракции насосом Лангмюра. Для очистки от предполагаемой окиси азота ацетилен подвергался специальному окислению кислородом. Никакого различия в величине периода индукции и скорости димеризации при работе с тщательно очищенным или техническим ацетиленом обнаружено не было.

Кроме того, производились опыты с добавками аммиака, иода, брома и других веществ, которые также не дали никакого изменения хода процесса.

Как специально поставленные опыты, так и обработка экспериментальных данных по кинетике димеризации ацетилена приводят нас к объяснению периода индукции накоплением на его протяжении лабильных промежуточных продуктов, вызывающих и ведущих дальнейший процесс полимеризации.

Для дальнейшего выяснения свойств этих промежуточных продуктов мы воспользовались кинетическим методом Семенова и Эмануэля [3]. Полимеризующийся ацетилен на разных участках периода индукции подвергался «закалке», т. е. вымораживался жидким воздухом в маленькой пробирке, входящей в холодный объем установки (соответствующая поправка на этот холодный объем вводится нами при расчете константы скорости димеризации), откачивался насосом Лангмюра и затем снова возвращался в реакционный сосуд при той же температуре.

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица

Опыты с промежуточной закалкой реагирующего газа. Температура—450°С

Начальное давление (мм Hg)	Время подготовки до закалки t° (мин.)	Наблюденный период индукции, τ' (мин.)	Суммарный период индукции τ (мин.)	Примечание
186	—	12,0	12,0	Опыт в нормальных условиях без закалки
129	8,0	5,6	13,6	
129	0,5	12,0	12,5	
300	3,5	5,2	8,7	
292	3,5	4,0	7,5	
273	4,5	3,0	7,5	

Как видно из таблицы, наблюденный период индукции после закалки, суммированный с временем подготовки реагирующего газа, равен периоду индукции полимеризации в нормальных условиях с точностью, обычной для воспроизводимости наших опытов. Константа скорости стационарной стадии процесса димеризации также остается неизменной.

Таким образом, закалка никакого влияния на кинетику не оказывает, и процесс полимеризации после нее представляется продолжением первичного процесса.

Это говорит о том, что накопившиеся за время подготовки промежуточные продукты в процессе закалки не погибают, а вместе с промежуточными продуктами, образовавшимися в периоде индукции после закалки, участвуют в дальнейшем процессе полимеризации, ход которого ничем не отличается от изученного нами в нормальных условиях. Следовательно, являясь лабильными при высоких температурах, эти промежуточные продукты относительно стабильны по отношению к вымораживанию.

Из изложенных экспериментов можно сделать вывод, что процесс термической димеризации ацетилена идет через посредство активных лабильных промежуточных продуктов. Накопление этих продуктов в начальной стадии реакции происходит автокаталитическим путем. Эта начальная автокаталитическая стадия реакции и наблюдается нами как период индукции.

Из изложенных в настоящей работе экспериментальных фактов можно, кроме того, сделать вывод, что в кинетической схеме обязательно должны участвовать по меньшей мере два промежуточных продукта, образующихся один из другого, концентрации которых изменяются существенно нестационарным образом, и что эти продукты должны быть лабильными при высоких температурах, но относительно устойчивыми по отношению к замораживанию.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
26 III 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **18**, 329, 1944.
2. Блюмберг и Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим., **20**, 1301, 1946.
3. Семенов и Эмануэль, ДАН СССР, **28**, 220, 1940.

О КИНЕТИКЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

И. Гольдман

Изучение кинетики протекающих быстро экзотермических химических реакций связано с особыми затруднениями: чрезвычайно трудно поддерживать в реагирующей системе постоянную температуру и особенно трудно вести наблюдение за изменяющимся химическим составом реакционной смеси.

Исследование такого типа реакций становится возможным в адиабатических условиях.

Если пренебречь разницей теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ, то в условиях адиабатически протекающей экзотермической реакции подъем температуры в системе прямо пропорционален количеству прореагировавшего вещества, а скорость повышения температуры равна скорости реакции.

Рассмотрим основные кинетические уравнения для реакции первого порядка, идущей в адиабатических условиях:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x),$$

где a — начальная концентрация реагента; x — концентрация вещества, прореагировавшего к моменту t; k — константа скорости реакции.

Вследствие изменения температуры в реакционной зоне константа скорости реакции непрерывно изменяется.

Из уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

имеем

$$\ln \frac{k_1}{k_0} = \frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T_0)^*.$$

Таким образом, константу скорости k_1 при температуре T_1 можно выразить через константу скорости k_0 при температуре T_0:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T_0)}.$$

Обозначим $\frac{E}{RT_0^2}$ через α и $T_1 - T_0$ через ΔT_1. Тогда

$$k_1 = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1}. \qquad (1)$$

---

* В знаменателе должно стоять $RT_0(T_0 + \Delta T)$. Считая, что ΔT мало по сравнению с T_0, мы его отбрасываем.

При помощи уравнения (1) можно уравнение скорости экзотермической реакции, протекающей в адиабатических условиях, написать в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_x} \cdot (a - x), \tag{2}$$

ибо в момент, когда количество прореагировавшего вещества равно x, подъем температуры равен ΔT_x, и константа скорости равна

$$k = k_0 e^{\alpha \cdot \Delta T_x}.$$

Возможны три случая:

$$1. \quad e^{\alpha \cdot \Delta T_x} \cdot (a - x) = 1,$$

тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_0;$$

$$2. \quad e^{\alpha \cdot \Delta T_x} \cdot (a - x) > 1,$$

тогда

$$\frac{dx}{dt} > k_0;$$

$$3. \quad e^{\alpha \cdot \Delta T_x} \cdot (a - x) < 1,$$

тогда

$$\frac{dx}{dt} < k_0.$$

Введем в уравнение (2) переменную $z = \frac{x}{a}$, равную доле начальной концентрации a, прореагировавшей к моменту t. Если ΔT_1 — подъем температуры в конце реакции, то подъем температуры ΔT_x в момент t равен

$$\Delta T_x = \frac{\Delta T_1}{a} \cdot x = z \cdot \Delta T_1.$$

После подстановки в уравнение (2) az вместо x и $z \cdot \Delta T_1$ вместо ΔT_x получим

$$\frac{dz}{dt} = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1 \cdot z} \cdot (1 - z). \tag{3}$$

Вводим новую переменную u, определяемую равенством

$$u = \alpha \cdot \Delta T_1 (1 - z),$$

откуда

$$\frac{du}{dt} = -\alpha \cdot \Delta T_1 \frac{dz}{dt}.$$

После несложных преобразований * уравнение (3) можно привести

---

* Умножим обе части уравнения (3) на $\alpha \cdot \Delta T_1$ и в правую часть введем множитель $e^{\alpha \cdot \Delta T_1} \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta T_1} = 1$. Тогда

$$\alpha \cdot \Delta T_1 \frac{dz}{dt} = k_0 \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1 \cdot z} \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta T_1} \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1} \cdot (1 - z) \cdot \alpha \cdot \Delta T_1$$

или

$$-\frac{du}{dt} = k_0 \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta T_1} (1 - z) \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1} \cdot u = k_0 \cdot e^{n} \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T_1} \cdot u.$$

к виду

$$-\frac{du}{dt}=k_0\cdot e^{-u}\cdot e^{\alpha\cdot\Delta T_1}\cdot u. \tag{4}$$

Разделяя переменные, получим

$$-\frac{e^u\,du}{u}=k_0\cdot e^{\alpha\cdot\Delta T_1}dt. \tag{5}$$

Так как при $t=0$, $z=0$, то $u=\alpha\cdot\Delta T_1=u_0$. В момент времени t

$$u=\alpha\cdot\Delta T_1(1-z)=u_0(1-z).$$

Интегрируя уравнение (5) в пределах от 0 до t и от u_0 до u, находим

$$\mathrm{Ei}(u_0)-\mathrm{Ei}\,[u_0(1-z)]=k_0\cdot e^{u_0}\cdot t\ ^{*}. \tag{6}$$

Пользуясь уравнением (1), в котором заменяем $\alpha\cdot\Delta T_1$ на u_0, можно было бы объединить оба параметра k_0 и u_0 в один параметр k_1, так как

$$k_1=k_0\cdot e^{u_0}.$$

Тогда уравнение (6) приняло бы следующий вид:

$$\mathrm{Ei}\,(u_0)-\mathrm{Ei}\,[u_0(1-z)]=k_1t. \tag{7}$$

Однако уравнение (6) с двумя раздельными параметрами имеет преимущество большей наглядности по сравнению с уравнением (7).

Заменим в уравнении (3) выражение $\alpha\cdot\Delta T_1$ равной ему величиной u_0:

$$\frac{dz}{dt}=k_0\cdot e^{u_0z}\cdot(1-z). \tag{3'}$$

При рассмотрении уравнений (3′) и (6) мы видим, что переменные z и t в них связаны между собой при помощи двух параметров k_0 и u_0, которыми определяются возможные различные условия реакции. Первый параметр (k_0) представляет собою константу скорости в начальный момент реакции и находится в зависимости от взятой концентрации катализатора и от выбранной начальной температуры реакции. Второй параметр, $u_0=\frac{E}{RT_0^2}\cdot\Delta T_1$, зависит от взятой начальной концентрации реагента и от природы катализатора или растворителя. Чем выше начальная концентрация реагента, тем больше общий подъем температуры ΔT_1; кроме того, величина ΔT_1 зависит еще от теплоемкости выбранного растворителя. Величина энергии активации E, как известно, также может изменяться в зависимости от природы растворителя и катализатора.

При $u_0=0$ множитель e^{u_0} равен единице, и уравнение (3′) принимает вид, соответствующий изотермической реакции:

$$\frac{dz}{dt}=k_0\cdot(1-z); \tag{3''}$$

после интегрирования получаем

$$-\ln(1-z)=k_0t. \tag{6'}$$

---

* Интеграл $\int\frac{e^u du}{u}$ не может быть выражен через элементарные функции. Его значения даны в «Таблицах специальных функций» под ред. Шпильрейна (ч. 1, стр. 11—12).

Таким образом, если величина k_0 представляет параметр изотермы, то величину u_0 можно было бы назвать параметром адиабаты в химической кинетике. Параметр u_0 определяет изменение константы скорости в конце реакции по сравнению с ее начальным значением: $e^{u_0} = \frac{k_1}{k_0}$.

Рассмотрим пример. Пусть для двух реакций, у которых энергия активации E соответственно равна 12 500 и 25 000 кал, имеется по 5 опытов, проведенных при одинаковой начальной температуре в 290° (по абсолютной шкале) и с различным подъемом температуры $\Delta T_1 = 0$, 10, 20, 30 и 40° для первой реакции и $\Delta T_1 = 0$, 5, 10, 15 и 20° для второй. Так как температурный коэффициент реакции у первой реакции равен 2, а у второй 4, то константа скорости в конце опытов в обоих случаях возрастает одинаково, именно: $\frac{k_1}{k_0} = 1$; 2; 4; 8; 16. Значит, в этих опытах $u_0 = 0{,}00$; 0,69; 1,39; 2,09; 2,77. Скорость реакции в этих опытах будет изменяться в соответствии с уравнением (3'), как показано на рис. 1.

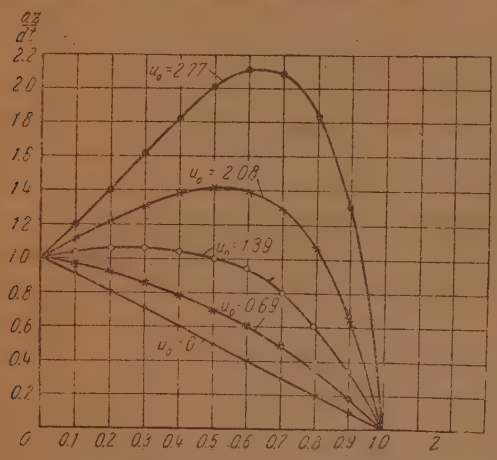


Рис. 1. Зависимость относительной скорости адиабатически протекающей химической реакции $\frac{dz}{dt}$ от степени превращения z и от значения параметра u_0

За единицу скорости здесь принята скорость в начальный момент реакции ($v_0 = k_0 a$), а концентрация реагента выражена в долях ее начального значения ($z = x/a$).

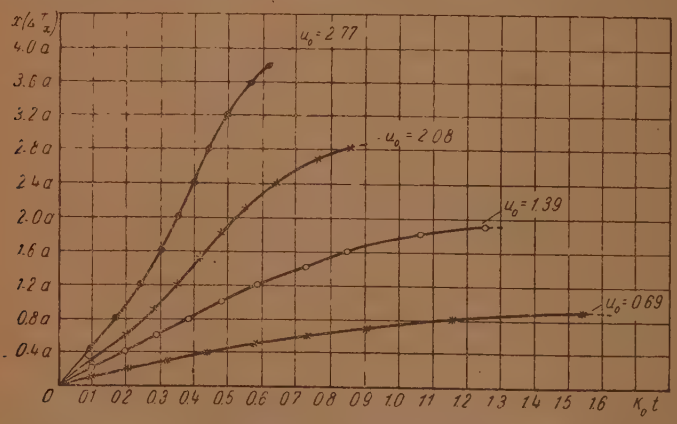


Рис. 2. Зависимость количества прореагировавшего вещества x или подъема температуры ΔT_x в адиабатической системе от времени реакции и от значения параметра u_0

Кривые на рис. 2 показывают, как изменяется во времени количество прореагировавшего вещества x или пропорциональное ему ΔT. Здесь за условную единицу времени принято $1/k_0$.

Кривые на рис. 3 показывают, как изменяется во времени относительное количество прореагировавшего вещества.

Скорость реакции в начальной стадии. При небольших значениях u_0 ($u_0 < 1{,}3$) скорость экзотермической реакции, равная в начальный момент $v_0 = k_0 a$, постепенно снижается, причем темп затухания скорости в начальной стадии процесса тем меньше, чем больше численное значение u_0 (рис. 1).

При значениях u_0, лежащих между 1,3 и 1,4, скорость реакции сохраняет свое первоначальное значение на протяжении более или менее продолжительного промежутка времени (рис. 1) и в соответствии с этим скорость подъема температуры δT не изменяется. Тангенс угла наклона прямой, выражающей зависимость между температурой и временем, чи-

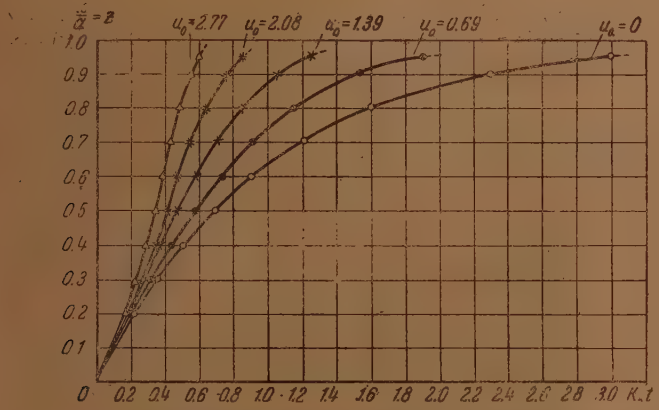


Рис. 3. Зависимость степени превращения z в адиабатически протекающей реакции от времени реакции и от значения параметра u_0

сленно равен δT. Так как отношение $\delta T/\Delta T_1$ показывает, какая доля взятого реагента успевает прореагировать за единицу времени, то можно написать следующее равенство:

$$k_0 = \frac{\delta T}{\Delta T_1} = \operatorname{tg}\beta \cdot \frac{1}{\Delta T_1}, \qquad (8)$$

где β — угол наклона прямой $T - t$.

Таким образом, для того чтобы найти величину константы скорости реакции в ее начальный момент (k_0), достаточно из опыта, в котором $1{,}3 < u_0 < 1{,}4$, определить тангенс угла наклона начальной части кривой $T - t$ и разделить его на величину общего подъема температуры (ΔT_1), которым сопровождается реакция, дошедшая до конца.

При значениях $u_0 > 1{,}4$ реакция с самого начала идет с ускорением, причем величина последнего с увеличением численного значения u_0 очень быстро возрастает (рис. 1).

Максимальная скорость реакции. В зависимости от численного значения u_0 скорость реакции достигает максимума в различные моменты времени: чем больше u_0, тем позднее наступает максимум скорости реакции. Так, при $u_0 = 2{,}1$ он наступает уже при 50%, а при $u_0 = 2{,}8$ лишь при 65% превращения. Величина максимальной скорости в очень сильной степени зависит от значения u_0, как это хорошо видно из рис. 1.

Скорость реакции в ее конечной стадии. В следующей таблице показано, с какой скоростью продолжает итти реакция после того, как прореагировали уже 90% исходного вещества:

ния 2 атм она получается с выходом $0{,}9 \frac{\text{моль}}{\text{kW час}}$. Этот факт присущ только данной форме разряда и в других видах разрядов не наблюдается. Изменение давления, при котором горит факел, изменяет его форму и размеры при той же мощности. В связи с этим меняется объем зоны разряда, а значит и «удельная мощность».

Зависимость удельной мощности факела DW/см^3 от внешнего давления может быть выражена следующим уравнением

$$D = ap^{3/2}.$$

Вычисляя из последних данных величину параметра a для разных давлений, найдем:

p	a
21 см	0,144
40 »	0,136
57 »	0,168
93 »	0,167
129 »	0,156
Среднее	0,154

Откуда:

$$D = 0{,}154\ p^{3/2} \text{ и } U = 0{,}154\ V^{3/2},$$

т. е. при постоянном объеме мощность факела прямо пропорциональна $p^{3/2}$, а при одинаковой мощности объем его обратно пропорционален $p^{3/2}$*.

Таким образом, при сравнении кинетических констант процесса окисления азота при разных давлениях, нужно сопоставлять константы, соответствующие не одинаковой мощности, а одинаковому объему разрядного пламени, т. е., например, для давления в 1 атм $V_1 = \frac{U_1}{0{,}154 \cdot 1}$, для 2 атм $V_2 = \frac{U_2}{0{,}154 \cdot 2^{3/2}}$; при $V_1 = V_2$ $U_2 = 2^{3/2} U_1$.

Сравним, например, константы, отвечающие такому объему пламени, которому соответствует при 1 атм мощность 100 W.

	Давление	K_1	K_2
U_1=100 ватт	1 атм	0,4113	16,36
U_2=100, $2^{3/2}$ 280 ватт . . .	2 атм	0,5438	53,28

Таким образом, с ростом давления константа скорости разложения увеличивается немного, тогда как константа скорости образования NO возрастает более чем в три раза. Следовательно, бо́льшая эффективность синтеза окиси азота при повышенных давлениях обусловливается не замедлением процесса ее разложения, а ускорением процесса ее образования.

Химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Казань

Поступила
24. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

Мочалов К. Н., Журн. физ. хим., 13, в. 9, 1939.

* В последнее время в нашей лаборатории В. А. Дмитриевым установлено, что и в атмосфере других газов, например метана, удельная мощность факельного разряда меняется с давлением приблизительно по тому же закону.

К ВОПРОСУ О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Н. Чирков

Вопрос о поверхностной электропроводности диэлектриков интересовал нас с точки зрения возможности определения числа ионов, находящихся на поверхности, что, согласно Н. Н. Семенову, может представлять в некоторых случаях большой интерес для кинетики гетерогенных реакций. Несколько лет назад Н. Н. Семенов выдвинул идею о возможности существования ионного гетерогенного катализа, которая получила экспериментальное подтверждение [8].

Имеется обширный класс реакций в растворах, катализируемых ионами и протекающих с исчезающе малыми скоростями в отсутствии ионов. Таковы реакции гидролиза эфиров и этерификации, полимеризации и деполимеризации, конденсации и ряд других.

Такие реакции не могут протекать в паровой фазе гомогенно даже при сравнительно высоких температурах вследствие высокой затраты энергии на образование ионов в газе и, следовательно, практически полного отсутствия ионов среди реагирующих веществ.

Однако если в реакционном сосуде присутствует твердое тело с достаточно развитой поверхностью и на нем вследствие каких-либо причин образуются ионы, то будет итти гетерогенная реакция, протекающая в адсорбированном на твердой поверхности слое благодаря каталитическому действию образовавшихся там ионов.

Механизм протекания реакции в самом адсорбированном слое в случае полимолекулярной адсорбции реагирующих веществ, вероятно, будет мало отличаться от механизма реакции в жидкой фазе, поскольку полимолекулярный адсорбированный слой можно рассматривать как жидкость. Согласно Н. Н. Семенову, наличие ионов на поверхности может играть существенную роль во многих гетерогенных реакциях, не принадлежащих к чисто ионно-каталитическим реакциям.

Данная работа посвящена исследованию условий образования ионов на поверхности и, следовательно, является вспомогательной в основной проблеме — выяснения роли ионов в гетерогенном катализе. В качестве метода обнаружения ионов был выбран метод изучения поверхностной электропроводности.

Исследованию подвергались диэлектрики, что избавляло от необходимости считаться с электронной проводимостью.

Методика измерения поверхностной электропроводности

Приступая к изучению поверхностной электропроводности, мы полагали, что образование на поверхности твердого диэлектрика значительного числа свободных ионов, являющихся причиной поверхностной электропроводности, возможно только в том случае, когда на поверхности адсорбировано, помимо сильно диссоциирующего вещества (кислота, щелочь, соль), также веществ с большой диэлектрической постоянной, служащее в качестве растворителя. Поэтому изучаемая пластинка диэлектрика помещалась в герметический стеклянный (рис. 1) сосуд, который можно было откачивать до глубокого вакуума и заполнять парами воды,

Так как пределы варьирования мощности и высоты факела в опытах были не велики, то можно полагать, что условия конвекции, температура и давление внутри сосуда практически варьировали незначительно. Влияние стенок сосуда при изменении факельного пламени, если оно вообще имело место, практически не существенно, так как объем пламени изменялся от 0,0001 до 0,0014 величины объема сосуда.

Расстояние от вершины факела до верхней стенки колебалось в различных опытах в пределах 20—25 см, а расстояние до боковых стенок — в пределах 5,5—5,75 см.

Полученные обобщения дают $U = 126{,}4V_ф$.

Таким образом, «удельная мощность» в факельном разряде $\frac{U}{V_ф} = 126{,}4$ W/см³ заметно не изменялась с изменением его размеров в условиях опытов.

Это дает основание отнести установленное нами повышение скорости образования NO при увеличении мощности факела только за счет увеличения времени воздействия разряда на газовую смесь, возрастающего пропорционально объему пламени. В цитированной работе [1] было найдено для наблюдаемой константы:

$$K_1 = 0{,}004113U.$$

Используя соотношение между U и V, получим:

$$K_1 = 0{,}004113 \cdot 126{,}4V_ф.$$

Для выяснения зависимости K_1 от размеров сосуда были поставлены опыты, в которых вместо прежнего сосуда емкостью 3000 см³ применялся сосуд совершенно такой же формы, но объемом 1500 см³.

Равновесная концентрация NO, найденная в этих условиях, оказалась прежней (3,13% при 760 мм и 17° С). Пользуясь формулой $K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_0}{x_0 - x_1}$, по ней, были вычислены значения константы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Мощность в ваттах	Время в минутах	% NO	K_1	Рассчитано: мощность в ваттах	Рассчитано: K_1
Сосуд емкостью 1500 см³					
120	4,5	2,90	0,58	130	0,605
134	4	2,84	0,59	140	0,65
165	2	2,54	0,83	150	0,70
180	2	2,47	0,78		
Сосуд емкостью 3000 см³					
103	1 мин. 15 сек.	0,76	0,24	150	0,29
108	2 мин. 20 сек.	1,35	0,242	140	0,32
158	2 мин.	1,62	0,364	150	0,34

Изменение электрических параметров установки, вызванное заменой прежнего сосуда новым, повлекло за собой уменьшение длины волны генератора с 7,3 до 6,3 м. Поэтому полученные результаты несравнимы с данными, найденными ранее для большого сосуда. Мы вновь определили K_1 для сосуда в 3 л при волне 6,3 м. Эти значения приведены в табл. 1.

Из данных видно, что K_1 обратно пропорционально объему сосуда, как это следует из уравнения [1].

Описанные опыты привели к следующему кинетическому уравнению, которое хорошо согласуется со всеми полученными ранее экспериментальными данными

$$x=[ON]=3{,}13\left(1-e^{-1560\frac{V_\Phi}{V_c}t}\right). \qquad (2)$$

Сравнивая уравнение (2) с найденным ранее $x = 3{,}13\left(1-e^{-K_{\Phi 1}t}\right)$ получим: $K_{c1} = 1560\frac{V_\Phi}{V_c}$,

Полагая $V_c = V_\Phi$, имеем $K_{\Phi 1} = 1560$.

Это значение константы скорости разложения и будет соответствовать самой зоне разряда для применявшихся пламен небольших размеров.

Таким образом, общее уравнение скорости реакции будет

$$x=[ON]=$$
$$=3{,}13\left(1-e^{-K_{\Phi 1}\frac{V_\Phi}{V_c}t}\right)$$

Пользуясь уравнением $K_1=\frac{1}{t}\ln\frac{x_6}{x_0-x}$, найдем скорость реакции синтеза NO в факельном пламени. Выразим ее через время, необходимое для достижения концентрации, равной половине равновесной $x = x_0/2$. Так как реакция идет только в зоне разряда, то равновесная концентрация, получаемая в сосуде, равна той, которая устанавливается на «выходе» из факела. Ее мы и будем называть «равновесной концентрацией зоны разряда». Подставляя соответствующие величины, получим:

Таблица 2

Объем и мощность факела при разных давлениях

Давление во время опыта	Мощность U (ватт)	Объем факела V (см³)	Удельная мощность U/V
21,2 см	84	5,61	14,8
	93	5,94	15,6
	126	9,76	12,8
	135	11,02	12,4
		Среднее	14,0
40 см	105	2,84	36,8
	106	3,11	34,0
	107	3,19	33,6
	146	4,30	34,0
		Среднее	34,6
57,2 см	85	1,13	72,0
	88	1,24	70,8
	104	1,40	74,4
		Среднее	72,4
83 см			126,3
129 см	76	0,32	241,2
	81	0,37	218,8
	100	0,47	211,6
	101	0,43	234,8
		Среднее	226,3

$$t=\frac{1}{K_{\Phi 1}}\ln\frac{x_0}{x_0-\frac{x_0}{2}}=4{,}4\cdot 10^{-4}\text{мин.}$$

При изучении влияния на окисление азота в факельном разряде внешнего давления, при котором проводится реакция, ранее было обнаружено, что повышение давления стимулирует образование NO. При этом увеличивается как энергетический выход, так и равновесная концентрация окиси азота. Например при 2 атм равновесная концентрация возрастает до 3,89% с 3,13% при 1 атм. Если концентрация NO, равная 3%, достигается при 1 атм с энергетическим выходом $0{,}29\ \frac{\text{моль}}{\text{kW час}}$, то при давле-

ния 2 атм она получается с выходом $0{,}9 \frac{\text{моль}}{\text{kW час}}$. Этот факт присущ только данной форме разряда и в других видах разрядов не наблюдается. Изменение давления, при котором горит факел, изменяет его форму и размеры при той же мощности. В связи с этим меняется объем зоны разряда, а значит и «удельная мощность».

Зависимость удельной мощности факела DW/см^3 от внешнего давления может быть выражена следующим уравнением

$$D = ap^{3/2}.$$

Вычисляя из последних данных величину параметра a для разных давлений, найдем:

p	a
21 см	0,144
40 »	0,136
57 »	0,168
93 »	0,167
129 »	0,156
Среднее	0,154

Откуда:

$$D = 0{,}154\ p^{3/2} \text{ и } U = 0{,}154\ V^{3/2},$$

т. е. при постоянном объеме мощность факела прямо пропорциональна $p^{3/2}$, а при одинаковой мощности объем его обратно пропорционален $p^{3/2}$*.

Таким образом, при сравнении кинетических констант процесса окисления азота при разных давлениях, нужно сопоставлять константы, соответствующие не одинаковой мощности, а одинаковому объему разрядного пламени, т. е., например, для давления в 1 атм $V_1 = \frac{U_1}{0{,}154 \cdot 1}$, для 2 атм $V_2 = \frac{U_2}{0{,}154 \cdot 2^{3/2}}$; при $V_1 = V_2$ $U_2 = 2^{3/2} U_1$.

Сравним, например, константы, отвечающие такому объему пламени, которому соответствует при 1 атм мощность 100 W.

	Давление	K_1	K_2
U_1=100 ватт	1 атм	0,4113	16,36
U_2=100, $2^{3/2}$ 280 ватт . . .	2 атм	0,5438	53,28

Таким образом, с ростом давления константа скорости разложения увеличивается немного, тогда как константа скорости образования NO возрастает более чем в три раза. Следовательно, бо́льшая эффективность синтеза окиси азота при повышенных давлениях обусловливается не замедлением процесса ее разложения, а ускорением процесса ее образования.

Химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Казань

Поступила
24. II. 1947

ЛИТЕРАТУРА

Мочалов К. Н., Журн. физ. хим., 13, в. 9, 1939.

* В последнее время в нашей лаборатории В. А. Дмитриевым установлено, что и в атмосфере других газов, например метана, удельная мощность факельного разряда меняется с давлением приблизительно по тому же закону.

К ВОПРОСУ О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Н. Чирков

Вопрос о поверхностной электропроводности диэлектриков интересовал нас с точки зрения возможности определения числа ионов, находящихся на поверхности, что, согласно Н. Н. Семенову, может представлять в некоторых случаях большой интерес для кинетики гетерогенных реакций. Несколько лет назад Н. Н. Семенов выдвинул идею о возможности существования ионного гетерогенного катализа, которая получила экспериментальное подтверждение [8].

Имеется обширный класс реакций в растворах, катализируемых ионами и протекающих с исчезающе малыми скоростями в отсутствии ионов. Таковы реакции гидролиза эфиров и этерификации, полимеризации и деполимеризации, конденсации и ряд других.

Такие реакции не могут протекать в паровой фазе гомогенно даже при сравнительно высоких температурах вследствие высокой затраты энергии на образование ионов в газе и, следовательно, практически полного отсутствия ионов среди реагирующих веществ.

Однако если в реакционном сосуде присутствует твердое тело с достаточно развитой поверхностью и на нем вследствие каких-либо причин образуются ионы, то будет итти гетерогенная реакция, протекающая в адсорбированном на твердой поверхности слое благодаря каталитическому действию образовавшихся там ионов.

Механизм протекания реакции в самом адсорбированном слое в случае полимолекулярной адсорбции реагирующих веществ, вероятно, будет мало отличаться от механизма реакции в жидкой фазе, поскольку полимолекулярный адсорбированный слой можно рассматривать как жидкость. Согласно Н. Н. Семенову, наличие ионов на поверхности может играть существенную роль во многих гетерогенных реакциях, не принадлежащих к чисто ионно-каталитическим реакциям.

Данная работа посвящена исследованию условий образования ионов на поверхности и, следовательно, является вспомогательной в основной проблеме — выяснения роли ионов в гетерогенном катализе. В качестве метода обнаружения ионов был выбран метод изучения поверхностной электропроводности.

Исследованию подвергались диэлектрики, что избавляло от необходимости считаться с электронной проводимостью.

Методика измерения поверхностной электропроводности

Приступая к изучению поверхностной электропроводности, мы полагали, что образование на поверхности твердого диэлектрика значительного числа свободных ионов, являющихся причиной поверхностной электропроводности, возможно только в том случае, когда на поверхности адсорбировано, помимо сильно диссоциирующего вещества (кислота, щелочь, соль), также веществ с большой диэлектрической постоянной, служащее в качестве растворителя. Поэтому изучаемая пластинка диэлектрика помещалась в герметический стеклянный (рис. 1) сосуд, который можно было откачивать до глубокого вакуума и заполнять парами воды,

смесью паров воды с кислотами и т. д. до того или иного давления, вплоть до насыщающей упругости, адсорбируя таким образом кислоту и воду.

Пластинка диэлектрика, обычно стандартного размера 18×18 мм, снабженная с двух противоположных краев золотыми и платиновыми электродами, присоединялась через платиновые выводы в стеклянном сосуде одним краем к аккумулятору, другим к большому сопротивлению ($R \approx 10^9 - 10^{10}$ Ω), соединенному с землей.

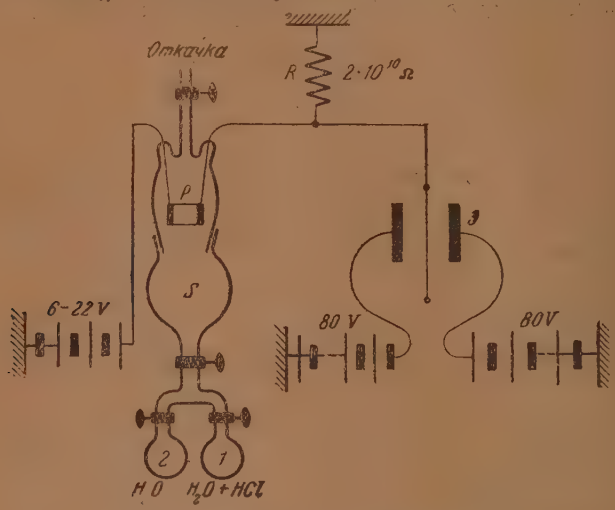


Рис. 1. Схема установки по изучению поверхностной электропроводности диэлектриков

P — испытуемая пластинка 18×18 мм, — *S* герметический стеклянный сосуд, *Э* — электрометр, *R* — большое сопротивление = $2 \cdot 10^{10}$ ом, *1,2* — сосуды соответственно с соляной кислотой и с чистой водой.

К точке между пластинкой и сопротивлением *R* приключалась нить струнного электрометра Эдельмана, позволявшего определять распределение приложенной разности потенциалов между пластинкой и известным сопротивлением. Потенциал, приложенный к пластинке, имел всегда одно и то же значение 22 V.

Согласно схеме (рис. 1) приложенное напряжение распределялось между исследуемой пластинкой и известным сопротивлением *R* в соответствии с законом Ома: $\frac{x}{R} = \frac{22-x}{R_x}$, откуда легко можно было найти сопротивление (а следовательно, и проводимость) пластинки:

$$R_x = \frac{22-x}{x} R.$$

Здесь R_x — сопротивление пластинки, *R* — постоянное сопротивление в нашем случае равное $2 \cdot 10^{10}$ или $3 \cdot 10^9$ Ω, *x* — показания электрометра в вольтах. Чувствительность электрометра была равна 4—6 делений на вольт. Наименьшая величина поверхностной электропроводности, которую мы могли наблюдать, равнялась 10^{-13} Ω^{-1}см$^{-2}$. Вся установка имела необходимую электростатическую защиту и соответствующую технике измерения слабых токов изоляцию.

Результаты опытов

Были испытаны на поверхностную электропроводность — преимущественно при комнатной температуре — следующие диэлектрики: стекло, слюда, кварц, высокомолекулярный парафин, полимеры: метилметакри-

лата, стирола, изобутилена и нитропленка. Так как пластинки имели форму квадратов, то все величины поверхностной электропроводности относятся к 1 см² соответствующего диэлектрика.

Все диэлектрики (за исключением стекла), предварительно промытые горячей дестиллированной водой, не обладают электропроводностью (с точностью до $10^{-13}\ \Omega^{-1}$см$^{-2}$) как в вакууме, так и в присутствии паров воды, упругость которых доводилась до насыщения.

Стекло, не обладая заметной электропроводностью в вакууме, становится проводником в присутствии паров воды.

Как видно из рис. 2, уже при $p = 0{,}1\ p_s$ (где p_s — упругость насыщенного пара) появляется измеряемая нашим прибором электропроводность.

Дальнейшее повышение упругости паров воды, окружающих пластинку, влечет за собой резкий рост электропроводности по закону, близкому к экспоненциальному.

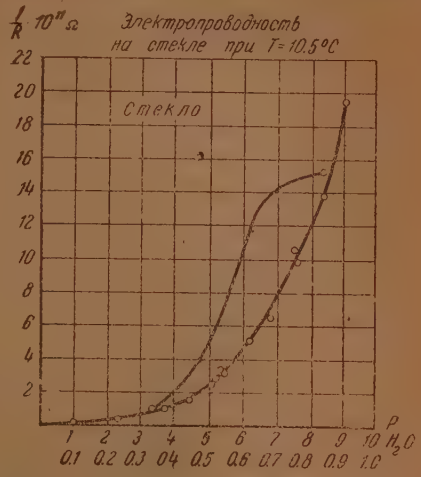


Рис. 2. Поверхностная электропроводность стекла; по оси x отложена упругость паров воды, по оси y,—электропроводность в обратных омах, $T = 10{,}5$ С

Однако электропроводность не является однозначной функцией упругости паров H_2O; электропроводность при данной упругости пара может принимать различные значения в зависимости от того, с какой стороны подходить к данной упругости: со стороны более высоких или более низких давлений, что видно из рис. 2, на котором правая кривая относится к случаю, когда кривая снималась при непрерывном повышении упругости пара, левая — при непрерывном уменьшении, начиная от $p = 8{,}5$ мм. Кривые совпадают только в области малых давлений.

Это явление «гистерезиса», наблюдавшееся Шредингером еще в 1913 г. [1] на примере поверхностной электропроводности стекла, эбонита и янтаря, присуще в той или иной мере почти всем обследованным нами диэлектрикам.

Описанные ниже результаты получены нами при непрерывном повышении давления.

Электропроводность стекла, повидимому, обеспечивается всегда присутствующими в достаточном количестве на его поверхности щелочами. Так, все наши попытки уничтожить или, по крайней мере, значительно уменьшить поверхностную электропроводность пластинки долгой промывкой пластинки кипящей водой, не увенчались успехом.

Электропроводность слюды

Слюда бралась в виде пластинок толщиной 0,05 мм. Неочищенная слюда обладает некоторой электропроводностью с неустойчивым значением, меняющимся при замене одного образца другим. Поэтому испытываемую пластинку мы предварительно очищали, промывая горячей водой до исчезновения проводимости в присутствии паров воды с насыщающей упругостью. Очищенный таким образом образец становился проводящим в присутствии паров соляной кислоты.

Величина электропроводности зависит от упругости паров: она чрезвычайно резко растет с ростом упругости, как в случае стеклянной пла-

стинки (рис. 3). С повышением температуры электропроводность резко падает при заданной упругости пара. Если же по оси абсцисс откладывать упругость пара не в абсолютных единицах, а в относительных, т. е. как отношение абсолютной упругости (p) к упругости насыщенных паров при соответствующей температуре (p_s), кривые совмещаются (рис. 3, кривые *Ia* и *IIa*).

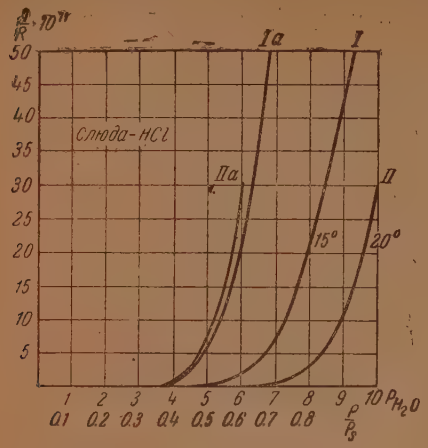


Рис. 3. Зависимость электропроводности слюды, обработанной парами соляной кислоты, от упругости паров воды при различных температурах. Шкала p/p_s относится к трансформированным кривым *Ia* и *IIa*.

Из этого можно сделать заключение, что поверхностная электропроводность — по крайней мере для небольшого интервала температур — определяется не абсолютной, а относительной упругостью паров, окружающих диэлектрик, и не зависит непосредственным образом от температуры.

После того как пластинка слюды один раз обработана парами соляной кислоты, она становится проводящей в присутствии паров чистой воды, что, естественно, является следствием адсорбции на поверхности некоторого количества HCl.

При этом характер зависимости $\sigma = f(p/p_s)$ мало отличается от зависимости для случая, когда в парах присутствует HCl.

Интересно было установить, насколько прочно адсорбируются молекулы HCl на поверхности.

С этой целью была проделана серия последовательных опытов с чистой водой; в каждом опыте снималась кривая электропроводности в интервале давлений от 0 до насыщающей упругости, после чего сосуд откачивался насосом до глубокого вакуума. На рис. 4 в координатах $\lg \sigma = F(p/p_s)$ изображены некоторые опыты из этой серии. Верхняя кривая относится к первому опыту, нижняя — к стабильному состоянию, средняя характеризует одну из промежуточных кривых.

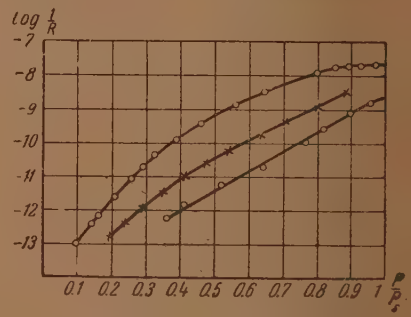


Рис. 4. Изменение электропроводности слюды, обработанной парами HCl, от опыта к опыту. Верхняя кривая соответствует первому опыту. Нижняя — является предельной кривой; $T = 18°$ C

На рис. 4 видно, что электропроводность при одном и том же значении p/p_s от опыта к опыту уменьшается, но не беспредельно. После 5—6 опытов кривая электропроводности больше не изменяется, сколько бы практически не было проведено опытов.

Длительная откачка сосуда (в течение 2 дней) также не изменила эту стабильную (предельную) кривую. Предельная кривая выражается точной экспоненциальной зависимостью электропроводности от p/p_s. Количественно:

$$\sigma = 10^{-14,4} e^{13,6\, p/p_s}\, \Omega^{-1}\ \text{см}^{-2}.$$

Из этих опытов вытекает, что некоторая часть HCl весьма прочно удерживается поверхностью слюды, а в случае адсорбции воды HCl,

повидимому, способна переходить (частично или полностью) в адсорбированную полимолекулярную пленку воды, растворяясь и диссоциируя в ней, что и является причиной поверхностной проводимости. С удалением адсорбируемого слоя воды HCl снова связывается с поверхностью диэлектрика в виде молекул или ионов.

Причину резкого роста электропроводности с ростом упругости паров воды, повидимому, следует искать в сильной зависимости толщины адсорбированной пленки воды от упругости пара при больших относительных упругостях.

Так, например, Мак-Хаффик и Ленер [2] показали, что, начиная с относительной влажности $\sim 0{,}4$, вода адсорбируется на стекле в виде полимолекулярной пленки; при этом толщина пленки от нескольких молекулярных слоев при влажности, равной 0,4, достигает ~ 180 слоев вблизи точки росы (p_s), показывая приблизительно экспоненциальный рост толщины от упругости.

Реальность существования сплошной полимолекулярной пленки H_2O и CH_3OH на стекле показал Фрезер [3] оптическим методом.

Изучая поверхностную электропроводность и параллельно адсорбцию паров воды, Гохберг [4] на примере слюды, а Юхара и Накамура [5] на примере кристалла бромистого калия показали, что поверхностная электропроводность и число адсорбированных слоев одинаково резко растут (по закону, близкому к показательному) в зависимости от упругости паров.

Таким образом, из экспериментальных работ по адсорбции паров на твердых диэлектриках вытекает, что число молекулярных слоев на поверхности вблизи точки росы достигает нескольких десятков. Ряд физико-химических свойств таких пленок, повидимому, можно рассматривать как мало отличающиеся от свойств жидкостей.

Так, весьма вероятно, что в таких пленках подвижность ионов, степень диссоциации кислот таковы же, как и в жидкости. Этот взгляд согласуется с теорией полимолекулярной адсорбции Эмета и Брюнауэра [6]; авторы считают, что полимолекулярные пленки, начиная со второго слоя, обладают свойствами обычных жидкостей.

Предположив, что в случае предельных кривых электропроводности (рис. 4) HCl покрывает поверхность диэлектрика в виде монослоя, легко рассчитать максимальную электропроводность (на 1 см^2) при p близком к p_s.

В этом случае поверхностная электропроводность $\sigma = \alpha c(u + v)$, где c — концентрация HCl в граммолях, α — степень диссоциации, u и v — подвижности ионов H^+ и Cl^-.

Учитывая вышеприведенные предположения, получим:

$$\sigma = \frac{10^{15}}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 4{,}5 \cdot 10^2 \approx 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \text{см}^{-2}.$$

Экспериментально найденная величина максимальной электропроводности $\sim 10^{-9}\ \Omega^{-1}$ см$^{-2}$.

Отличие (в сторону уменьшения) фактической электропроводности от вычисленной приблизительно на 3 порядка заставляет полагать, что не все молекулы HCl отрываются от твердой поверхности, выходя в пленку воды, а небольшая доля — максимум 0,001 — в случае образования самых толстых пленок.

Наиболее спорным в наших рассуждениях является предположение о полном покрытии поверхности диэлектрика молекулами HCl. Поэтому с целью проверки вывода о малой доле выхода ионообразующих веществ с поверхности в полимолекулярную пленку, мы провели исследование электропроводности слюды, нанося дозированные количества NaOH на поверхность.

Метод нанесения заключался в следующем: раствор щелочи разбавлялся до такой степени, чтобы в одной капле разбавленного раствора содержалось $\sim 4 \cdot 10^{16}$ молекул NaOH, что соответствовало образованию ~ 10 молекулярных слоев на поверхности слюды. Эта капля наносилась на поверхность изучаемой пластинки, а затем вода под вакуумом испарялась, после чего электропроводность изучалась в парах чистой воды. На рис. 5 в координатах $\sigma = f(p/p_s)$ и $\lg \sigma = F(p/p_s)$ нанесена кривая электропроводности слюды в парах воды с нанесением дозированного количества NaOH (10^{16} молекул на 1 см²).

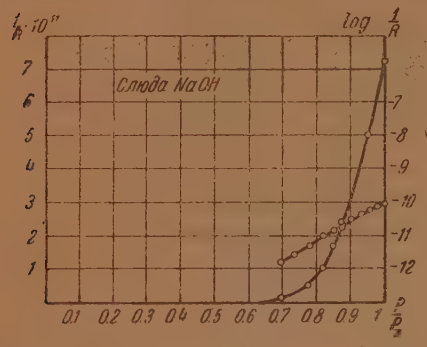


Рис. 5. Электропроводность слюды в парах воды с нанесением 10 слоев NaOH; $T = 18°$ C

Как мы видим, электропроводность, являясь точной показательной функцией упругости пара, не достигает значения $10^6 - 10^5$ Ω^{-1} см² (при $p = p_s$), как это должно было бы наблюдаться в случае полного растворения щелочи в пленке воды.

Наблюдаемая на опыте максимальная электропроводность равна 10^{-10} Ω^{-1} см$^{-2}$, и, следовательно, растворяется в пленке только 0,00001 часть.

Подобная же картина наблюдается в случае нанесения щавелевой кислоты на слюду, что видно из рис. 6, где из двух изображенных кривых кривая снята в присутствии монослоя, вторая $\sim$ 200 слоев.

Электропроводности в этих двух случаях отличаются от максимально возможных значений опять-таки примерно на 4 порядка.

Между прочим, повышенная проводимость для большего количества нанесенной на поверхность кислоты, приблизительно на 2 порядка, указывает на почти пропорциональную зависимость электропроводности от количества нанесенной на поверхность кислоты. В принципе методом электропроводности, повидимому, возможно решать обратную задачу — определения количества адсорбированной на поверхности кислоты или щелочи, наблюдая величину поверхностной электропроводности.

С этой точки зрения интересно отметить, что свежерасщепленная слюда в отличие от тщательно промытой в горячей воде, обладает электропроводностью в присутствии паров воды, притом вполне устойчивой.

Предельная кривая $\lg \sigma = F(p/p_s)$, мало отличаясь от первой, не только следует точному экспоненциальному закону, как в случае специального нанесения NaOH или HCl, но и по абсолютной величине констант показателя и предэкспоненциального множителя мало отличается от предельной кривой для HCl.

Это видно из сопоставления рис. 4 с рис. 7, на котором представлены результаты опытов со свежерасщепленной слюдой: первая кривая относится к первому опыту, вторая является предельной.

Совпадение предельных кривых рис. 4 и 7 как будто указывает на присутствие монослоя щелочи (кислоты?) на поверхности слюды, образовавшейся в момент расщепления или присутствовавшей в междуслойном пространстве.

Как мы уже отмечали, электропроводность слюды при определенном количестве щелочи или кислоты, присутствующей на поверхности, определяется величиной p/p_s и не зависит явным образом от температуры. Но это верно только приблизительно, т. е. когда интервал температур не велик. Когда же разность температур достигает нескольких десятков градусов, электропроводность при более высоких температурах (при оди-

наковых значениях p/p_s) становится значительно выше: так, в опытах, проведенных при 60 и 18° С, нами найдено, что электропроводность при 60° С выше, чем при 18° С в 6 раз, причем отношение сохраняется для любых одинаковых значений p/p_s (кривые в координатах $\lg \sigma - p/p_s$ параллельны).

Увеличение электропроводности с повышением температуры при неизменном количестве кислоты на поверхности диэлектрика возможно объяснить изменением двух факторов: 1) увеличением подвижности

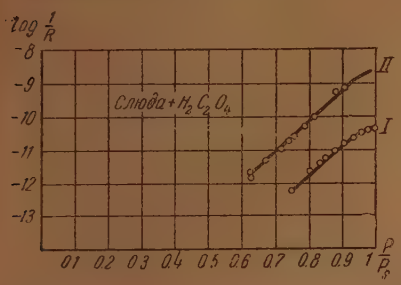


Рис. 6. Электропроводность слюды в парах воды с нанесением на поверхность щавелевой кислоты

I — кривая получена в присутствии монослоя, *II* — в присутствии 200 слоев; $T=18°$ С

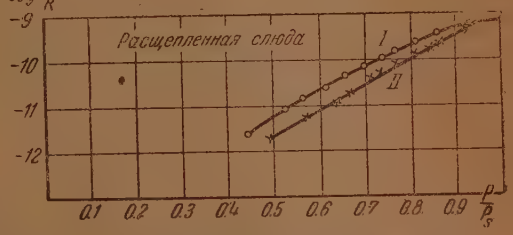


Рис. 7. Электропроводность свежерасщепленной слюды в парах воды

I — кривая, относимая к первому опыту, *II* — предельная; $T=18°$ С

ионов, 2) увеличением числа ионов вследствие большей десорбции кислот, с поверхности диэлектрика в пленку. Но подвижность ионов H^+ и Cl^- как известно из данных по водным растворам, может увеличиться в 1,5—2 раза с повышением температуры от 18 до 60° С; следовательно, второй фактор имеет место и притом влияет сильнее на увеличение электропроводности, чем увеличение подвижности ионов.

В заключение отметим один любопытный факт. Электропроводность слюды вблизи точки росы, именно в области пересыщенной упругости паров, т. е. при давлении несколько большем, чем насыщающая упругость, резко падает, вместо того чтобы расти или оставаться постоянной.

Давление паров больше, чем насыщающая упругость, достигалось легким подогреванием сосуда *1* (рис. 1). Повышенное давление сверх насыщающей упругости обычно держалось в течение времени, вполне достаточного для замера электропроводности. При этом, чем выше было давление пересыщенных паров, тем ниже электропроводность. Весьма вероятно, что уменьшение электропроводности в этом случае связано с разрывом сплошной адсорбированной пленки и превращением ее в отдельные капельки. К подобному же выводу пришли Дерягин, Гольданский и Карасев [12], определявшие толщины адсорбированных пленок различных паров на стекле оптическим методом. В их опытах поляризованный луч монохроматического света по выходе из адсорбированной пленки мог быть скомпенсирован анализатором поляризационного микроскопа при всех давлениях паров, вплоть до $p = p_s$.

При слегка пересыщенном давлении полной компенсации им не удавалось достичь. Эти явления характеризуют пленку как однородную, т. е. имеющую ровную толщину во всей плоскости, в первом случае, и как неоднородную — во втором.

Электропроводность кварца

Для опытов бралась полированная пластинка кварца толщиной 0,5 мм, несколько раз промытая горячей дестиллированной (в кварцевом перегоночном аппарате) водой. Необходимо отметить, что вообще все испы

танные нами диэлектрики (кроме стекла), обладавшие поверхностной электропроводностью, становились непроводящими после более или менее длительной промывки горячей водой.

На промытой кварцевой пластинке также не обнаруживалось электропроводности при любой упругости паров воды. Достаточно было дать в сосуд хотя бы небольшое давление паров HCl, как пластинка в присутствии паров H_2O становилась проводящей даже после того, как HCl высокой степенью откачки удалялся из объема. Дальнейшие опыты с парами чистой воды обнаруживали те же явления, что и на слюде.

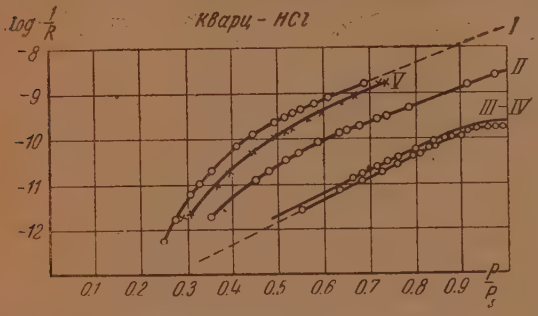


Рис. 8. Электропроводность кварца, обработанного парами концентрированной соляной кислоты, в парах воды

I — кривая относится к первому опыту, *III—IV* — предельные, *V* — после повторной обработки кислотой; $T=18°$ C

На рис. 8 дан ряд кривых электропроводности в координатах $\lg\sigma=F(p/p_s)$, снятых в присутствии паров воды после обработки пластинки парами концентрированной HCl. Нумерация кривых дает последовательность проведенных опытов.

Кривые *III* и *IV* представляют предельные кривые, т. е. не изменяющиеся от опыта к опыту вследствие неизменного количества адсорбированного HCl на поверхности.

Кривая *V*, практически повторяющая кривую *I*, снята после новой обработки пластинки парами концентрированной соляной кислоты.

Максимальная электропроводность предельной кривой, описываемая эмпирической формулой $\sigma = 10^{-14,2}e^{11p/p_s}\,\Omega^{-1}\text{см}^2$, отличается от вычисленного значения (в предположении, что HCl покрывает поверхность в виде монослоя и целиком диссоциирована) опять-таки на 3—4 порядка.

Подчеркнем, что предэкспоненциальный множитель, характеризующий количество адсорбированной кислоты, в точности совпадает с таковым для предельной кривой слюды.

Электропроводность полимеров: метилметакрилата, стирола, изобутилена, высокомолекулярного парафина

Пластинка полимера метилметакрилата изготовлялась из массивного куска обработкой на токарном станке с последующей шлифовкой и полировкой.

Так же как слюда и кварц, метилметакрилат становится проводящим только после обработки парами кислот или щелочей.

Кривые $\sigma = f(p)$, снятые при различных температурах в небольшом интервале (15—30° C), хорошо трансформируются, если их изображать в координатах $\sigma = f(p/p_s)$.

Зависимость электропроводности от относительного давления паров воды или суммарного давления H_2O и HCl — в случае присутствия в приборе паров соляной кислоты — описывается показательной функцией $\sigma = Ae^{13p/p_s}$, где p_s — насыщающая упругость паров воды или соляной кислоты.

Кривая электропроводности в координатах $\lg\sigma = F(p/p_s)$ для паров соляной кислоты лежит ниже, чем для чистой воды.

Так первый опыт, проведенный после обработки пластинки парами концентрированной кислоты, дает кривую электропроводности в парах воды, которая может быть описана формулой $\sigma = 10^{-12}\,e^{10,9p/p_s}\,\Omega^{-1}\,\text{см}^{-2}$.

Кривая, полученная в присутствии паров 26% соляной кислоты, может быть описана формулой: $\sigma = 10^{-15,6} e^{15,7 p/p_s}\ \Omega^{-1}\ см^{-2}$. Здесь p_s — суммарная насыщающая упругость воды и HCl по абсолютной величине примерно в 2 раза меньше насыщающей упругости пара чистой воды при той же температуре (рис. 9, где опыт *I* относится к чистой воде, *II* — к 26% соляной кислоте, $T = 21°$ C).

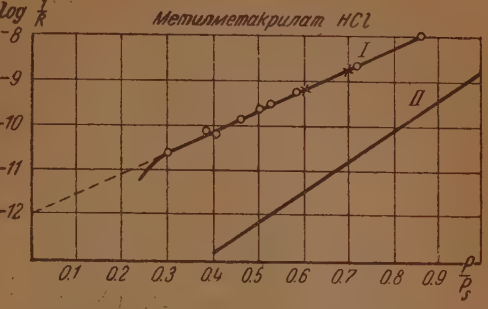


Рис. 9. Электропроводность метилметакрилата

I — в присутствии паров воды после обработки диэлектрика парами концентрированной кислоты; *II* — в присутствии паров 26% соляной кислоты. (p_s — для этой кривой представляет суммарное давление H_2O и HCl при насыщении); $T = 21°$ C

Тот факт, что электропроводность в присутствии паров соляной кислоты ниже, чем в присутствии паров чистой воды (для непредельной кривой), повидимому, объясняется меньшими толщинами полимолекулярных адсорбированных пленок, образующихся в парах соляной кислоты, нежели в присутствии паров чистой воды при одинаковых значениях p/p_s.

Проведенные нами совместно с Гольданским еще неопубликованные опыты по определению толщин полимолекулярных пленок на слюде показали, что в парах чистой воды при $p = p_s$ образуется пленка приблизительно в 5 раз толще, чем в парах соляной кислоты при насыщающем давлении.

Полистирол и полимер изобутилена в первое время подвергались испытанию не в виде отдельных пластинок, а в виде тонких пленок, нанесенных на покровное стеклышко. Нанесение производилось следующим образом: стеклянная пластинка опускалась в раствор полистирола в бензоле (соответственно в раствор изобутилена в петролейном эфире), давалось время для стекания раствора, после чего пластинка просушивалась на воздухе.

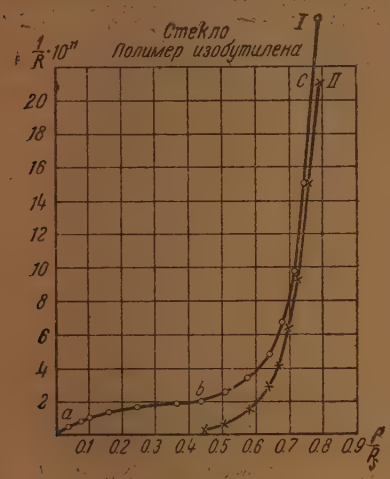


Рис. 10. Электропроводность полимера изобутилена, нанесенного на стекло без обработки HCl или NaOH

I — первый опыт, *II* — предельная кривая

При испытании таким образом изготовленной пластинки — со слоем изобутилена — была обнаружена электропроводность в парах воды без предварительной обработки пластинки парами кислоты или щелочи.

При этом первая кривая давала ход электропроводности с ростом упругости пара, напоминающий полную изотерму адсорбции, что видно из рис. 10 (кривая *I*, где часть *ab* соответствует изотерме Лангмюра, а *bc*—многослойной адсорбции).

В последующих опытах (прекрасно повторяющихся) часть *ab* исчезает и изобутилен дает обычную, типичную для всех диэлектриков, кривую электропроводности (кривая *II* рис. 10), описывающуюся уравнением:

$$\sigma = 10^{-13,7} e^{11,5\, p/p_s}\ \Omega^{-1}\ см^{-2}.$$

Причина появления электропроводности на изобутилене без предварительной обработки кислотами или щелочами не вполне ясна. Не исключена возможность, что электропроводность в данном случае обеспечивалась

за счет ионов стекла, проходивших через тонкий слой изобутилена, как это обнаружено на примере полистирола.

Дело в том, что пластинка, состоящая целиком из полистирола, не дает электропроводности даже в парах соляной кислоты любой концентрации. Нанесенный в виде тонкого слоя на стекло полистирол дает поверхностную электропроводность в парах чистой воды; причем электропроводность при малых упругостях паров воды пропорциональна упругости и совпадает с электропроводностью стекла в парах воды (рис. 11). При упругостях выше чем 0,16 (вплоть до $p/p_s = 1$), кривая обнаруживает экспоненциальный ход и удовлетворяет формуле

$$\sigma = 10^{-12,5} e^{11,5\, p/p_s}\ \Omega^{-1}\ \text{см}^{-2}.$$

Подобно полистиролу пластинка высокомолекулярного парафина не имеет проводимости ни в присутствии паров соляной кислоты самых различных концентраций и различных давлений паров, ни в присутствии чистой воды (после обработки пластинки парами кислоты).

Таким образом, изученные нами органические диэлектрики за исключением метилметакрилата не обладают заметной поверхностной электропроводностью и, следовательно, настолько же мало соответствуют нашей цели, насколько могут соответствовать требованиям, предъявляемым к хорошим изолирующим материалам.

Электропроводность нитропленки

Пленка нитроцеллюлозы, прошедшая обычную очистку поверхности, обнаруживала электропроводность только после весьма длительной обработки парами соляной кислоты.

Наибольшая величина электропроводности в присутствии паров воды наблюдалась, как и для вышеописанных диэлектриков, в первых опытах (рис. 12, кривая *1*). В последующих опытах ее значение от опыта к опыту уменьшалось до тех пор, пока после большого числа проделанных экспериментов не достигала вполне устойчивых значений (рис. 12, кривая *4,5*). Эта предельная кривая описывается точным показательным законом

$$\sigma = 10^{-14,2} e^{17,3\, p/ps}\ \Omega^{-1}\ \text{см}^{-2}.$$

Предэкспоненциальный множитель, как видим, одного порядка с таковым для предельных кривых слюды и кварца.

Обсуждение результатов

Хотя изучение поверхностной электропроводности диэлектриков представляет несомненный интерес для различных вопросов физики, химии и электрохимии, изучению явления поверхностной проводимости до сих пор уделяется исключительно мало внимания.

В настоящее время не существует ни теории этого явления, ни обоснованной хотя бы качественно точки зрения на механизм возникновения поверхностной проводимости. Мы хотим здесь высказать ряд качественных соображений о возникновении поверхностной проводимости, исходя из экспериментальных фактов, полученных нами и другими авторами.

Нам кажется, что наши опыты с достаточной убедительностью указывают на электролитическую природу поверхностной электропроводности. Такое определение проводимости предполагает присутствие на поверхности, помимо ионообразующих веществ, также растворителя в виде адсорбированного полимолекулярного слоя большей или меньшей толщины. В отсутствие адсорбированного растворителя диссоциация находящихся на поверхности кислот, оснований или солей происходит, повидимому,

в весьма небольшой степени под действием самого твердого тела, обладающего определенной диэлектрической постоянной. Но, как показывают эксперименты, электропроводность в этом случае имеет чрезвычайно малое значение порядка 10^{-15}—10^{-16} Ω^{-1} см^2, а в пределах нескольких порядков почти одно и то же значение для всех диэлектриков. Столь низкое значение электропроводности объясняется, повидимому, не только малой степенью диссоциации, но также ничтожной подвижностью ионов на «сухой» поверхности. Пока еще нет опытов по раздельному определению

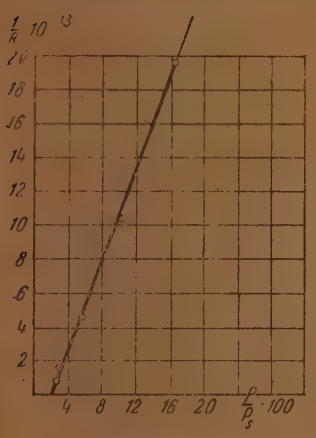


Рис. 11. Зависимость электропроводности стекла и полистирола, нанесенного на стекло, от влажности в области малых значений относительной влажности

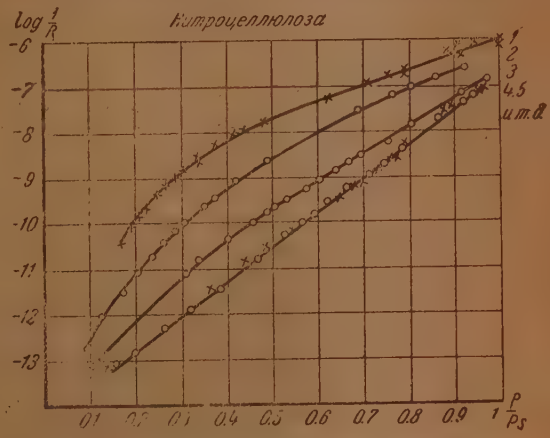


Рис. 12. Электропроводность нитроцеллюлозы в присутствии паров воды.

1 кривая получена после длительной обработки парами концентрированной соляной кислотой, IV—V — предельная кривая

этих двух величин — подвижности и числа ионов, определяющих электропроводность. А между тем такие эксперименты имели бы большое значение для ионно-каталитических гетерогенных процессов, поскольку для кинетики, в конце концов, существенна не величина самой электропроводности, а число ионов, находящихся на поверхности. В случае, когда на поверхности присутствует растворитель в виде адсорбционной пленки, электропроводность должна достигать гораздо бо́льших величин, чем в его отсутствие, по двум причинам: с одной стороны, потому, что подвижность ионов в такой пленке, которую в случае полимолекулярной адсорбции можно уподобить жидкости, будет мало отличаться от подвижности в жидкости, а с другой — вследствие увеличения числа ионов благодаря бо́льшим толщинам пленки и большей степени диссоциации. Экспериментальные факты показывают, что электропроводность растет по показательному закону в зависимости от p/p_s, т. е. так же, как и толщина полимолекулярной пленки *. Казалось бы, совершенно ясно, что электропроводность растет пропорционально росту толщины пленки.

Количественное сравнение изменения электропроводности с изменением толщины пленки в интервале роста p/p_s от 0,4 (приблизительно при данном значении p/p, можно считать, что начинается формирование полимолекулярной пленки) до 1 не подтверждает этого упрощенного вывода.

В самом деле, толщина пленки при $p = p_s$ достигает величин от нескольких десятков (например, для слюды) до нескольких сот (например, для стекла) молекулярных слоев и, следовательно, при изменении p/p_s

* В работе Дерягина, Гольданского и Карасева [12] показано, что толщина адсорбированной пленки воды и других веществ растет именно по такому закону в зависимости от упругости паров.

от 0,4 до 1 меняется максимум на 2 порядка, в то время как электропроводность в том же интервале изменения p/p_s изменяется на 3—4 порядка. Это можно видеть из данных Шеринга [9] для фарфора, из данных Шредингера [1] для стекла и эбонита и из наших данных для слюды, кварца и других диэлектриков. Создается впечатление, что удельная электропроводность пленки растет с ростом ее толщины.

Два принципиальных факта, найденные нами:

1) чрезвычайно малая величина поверхностной электропроводности по сравнению с той, какая должна бы наблюдаться, если бы весь электролит, присутствующий на поверхности, участвовал в электропроводности.

2) Несоответствие между ростом электропроводности и ростом толщины пленки при изменении p/p_s, выражающееся в том, что электропроводность растет гораздо быстрее, чем толщина пленки, не могут быть однозначно объяснены в настоящее время. Вполне возможно, что эти факты объясняются тем обстоятельством, что, на самом деле, электролит полностью диссоциирован и весь участвует в электропроводности, но подвижности ионов столь малы, что даже при самых больших толщинах пленки подвижности не достигают значений, наблюдаемых в жидкостях, а с уменьшением толщины пленки резко уменьшаются.

Но такой взгляд противоречил бы современным воззрениям на картину физической адсорбции паров, ибо согласно этим воззрениям принимается, что, начиная со 2-го или 3-го слоя, адсорбированные пленки по своим свойствам не отличаются от жидкостей.

Если считать, что подвижности ионов во всей толще пленки, за исключением 2—3 слоев, примыкающих к поверхности диэлектрика, имеют постоянные величины, близкие к значениям в жидкости, тогда электропроводность будет являться функцией только числа ионов в пленке и, следовательно, принимая во внимание первый факт, мы вынуждены сделать вывод, что только часть электролита десорбируется с поверхности диэлектрика в пленку; для HCl, например, это явление вполне естественно, если принять во внимание прочность связи ее с поверхностью.

Второй факт может быть объяснен с этой точки зрения результатом неравномерного распределения концентрации ионов вдоль толщи пленки.

В случае толстых пленок воды распределение ионов вдоль толщи слоя будет мало отличаться от распределения, следующего из теории диффузного слоя Гуи и Штерна, согласно которой концентрация ионов, одноименных по заряду с поверхностью, максимальная вблизи поверхности твердого тела, резко спадает в глубь раствора, если на поверхности раздела диэлектрик—пленка возникает двойной электрический слой вследствие различной степени адсорбции положительных и отрицательных ионов.

Величина максимальной концентрации ионов вблизи поверхности твердого тела согласно этой теории симбатно связана с величиной заряда поверхности. С уменьшением толщины пленки заряд поверхности не будет сохранять постоянной величины.

Так в пределе, когда слой воды исчезнет, поверхность окажется электронейтральной, потому что ионы, которые перейдут на поверхность в неассоциированном виде (надо полагать, что главная масса ионов перейдет на поверхность в виде молекул кислоты), находясь в одной плоскости, будут превращать каждый элемент поверхности в электронейтральный. Несомненно, что с изменением толщины пленки величина максимальной концентрации ионов, зависящая от величины заряда поверхности, и кривая распределения ионов тоже будут меняться.

Легко видеть, что если заряд поверхности, а с ним и максимальная концентрация ионов около поверхности будут линейно расти с увеличением толщины пленки, то, принимая во внимание резкий спад суммарной концентрации вдоль перпендикуляра, направленного от поверхности твердого тела, средняя концентрация ионов в пленке будет расти с уве-

личением ее толщины, и, следовательно, электропроводность пленки будет расти сильнее, чем пропорционально ее толщине.

Как видим, оба экспериментально обнаруженных нами факта могут быть объяснены с точки зрения двух противоположных концепций. Только дальнейшие экспериментальные исследования, в первую очередь, по определению абсолютных подвижностей ионов в пленках, смогут решить, какая концепция отвечает истине.

Большинство проводившихся опытов по изучению поверхностной электропроводности диэлектриков касаются изучения влияния паров воды на проводимость. Между тем нет никаких оснований не ожидать, что образующиеся полимолекулярные пленки других веществ, обладающих меньшей диэлектрической постоянной, чем у воды, будут увеличивать (конечно, в меньшей степени, чем пары воды) электропроводность, растворяя адсорбированные кислоты или щелочи. Такая точка зрения согласуется с экспериментальными данными Цехновицера [10].

Цехновицер, изучая поверхностную проводимость кристалла каменной соли, нашел, что в то время как проводимость в вакууме при комнатной температуре $\sigma = 10^{-15}\ \Omega^{-1}$ в присутствии паров бензола она достигает величины на 3 порядка выше.

Наши качественные опыты показали, что проводимость пластинки слюды, обработанной HCl, увеличивается в присутствии паров этилового спирта по сравнению с проводимостью в вакууме, но в меньшей степени, чем в присутствии паров H_2O.

Итак, всякий диэлектрик будет обладать поверхностной электропроводностью как в вакууме, так и в присутствии паров различных веществ, поскольку на его поверхности присутствуют или ему присущие (как, например, для кристалла каменной соли или стекла), или специально адсорбированные, или, наконец, случайно попавшие вещества, способные распадаться на ионы под действием диэлектрика или адсорбированного слоя газа, или пара, окружающего диэлектрик. В связи с этим весьма важно при изучении поверхностной проводимости стандартизировать поверхность диэлектрика, например, неоднократной промывкой водой, когда это возможно, или каким-нибудь другим способом. В противном случае будет наблюдаться электропроводность, вызванная случайными обстоятельствами: как, например, неконтролируемой адсорбцией паров кислот из воздуха и т. д.

Тот факт, что ряд изученных нами органических стекол не обладает заметной поверхностной проводимостью в парах воды, с нашей точки зрения объясняется гидрофобностью этих диэлектриков.

Из нашего представления об электролитическом характере поверхностной электропроводности, между прочим, следует, что кинетика гетерогенных ионно-каталитических реакций должна резко различаться в зависимости от того, хорошо растворяются реагирующие газы в адсорбированной пленке воды (или другого адсорбированного газа), где присутствует основное количество ионов, или они абсолютно нерастворимы. В первом случае, когда реакция будет происходить во всей толще пленки, следует ожидать резкой зависимости скорости от упругости (близкой к экспоненциальной), во втором, когда реакция возможна только на поверхности раздела пленка — газ, скорость не будет зависеть от толщины пленки.

Выводы

Изучена поверхностная электропроводность стекла, кварца, слюды, нитропленки, полимеров, метилметакрилата, стирола, изобутилена, высокомолекулярного парафина.

1) Электропроводность изучалась с целью определения числа ионов, находящихся на поверхности диэлектрика, что необходимо при изучении ионно-гетерогенного катализа, идея которого высказана Н. Н. Семеновым.

2) Показано, что электропроводность возникает только при наличии на поверхности диэлектрика кислот или оснований и растет с ростом упругости паров воды, окружающих диэлектрик по показательному закону, причем быстрее, чем толщина адсорбированной пленки воды.

3) Показано, что электропроводность, выраженная как функция p/p_s относительной влажности, не зависит в первом приближении от температуры.

4) Замечено, что в электропроводности участвует ничтожная доля кислоты (или щелочи), адсорбированной на поверхности диэлектрика.

5) Высказано качественное соображение об электролитическом характере поверхностной электропроводности.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
23. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Шредингер, Sitzungsberichte Acad Wis. Wien, II, 346, 1913.
2. M'c Haffie J. R. a. Lehner S., Journ. chem. Soc., 127, 1559, 1925.
3. Frazer J. H., Phys. Rev. (2), 33, 97, 1929.
4. Гохберг, ЖЭТФ, 1, 275, 1930.
5. Uhara a. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 227, 1937.
6. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Prinston, 1945.
7. Вальтер, Физика диэлектриков.
8. Гольданский, Семенов и Чирков, ДАН СССР, 52, 783, 1946. Гольданский и Чирков, ЖФХ, 20, 1333, 1946.
9. Schering, Isolierstoffe der Elektrotechnik
10. Цехновицер, ЖРФХО, 487, 1929.
11. Gony M., Journ. of Phys. (4), 9, 457, 1910. Stern A., ZS. Elektrochem., 30, 508, 1924.
12. Дерягин, Гольданский и Карасев, ДАН СССР, 57, 697. 1947

ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ АТОМОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА. I

Ф. Ф. Волькенштейн

Адсорбированный атом и решетка адсорбента рассматриваются как единая квантово-механическая система. Вычисляются электронные уровни и соответствующие волновые функции для такой системы. Рассматриваются критерии «физической» и «химической» адсорбции. Исследуется роль обменных эффектов в адсорбции.

1. Постановка задачи

При приближении молекулы газа к поверхности твердого тела между молекулой и поверхностью возникает взаимодействие. Пусть $U(c)$— энергия взаимодействия как функция расстояния c. Функция $U(c)$, каков бы ни был ее вид, всегда обладает следующим свойством:

$$U=0 \quad \text{при} \quad c=\infty$$

$$U=\infty \quad \text{при} \quad c=0.$$

В зависимости от вида функции $U(c)$ следует различать три случая:

1) Адсорбция отсутствует, если уравнение

$$U(c)=0 \tag{1}$$

не имеет вещественных корней;

2) Мы имеем так называемую нормальную адсорбцию, если уравнение (1) имеет один вещественный корень;

3) Мы имеем так называемую активированную адсорбцию, если уравнение (1) имеет два или более вещественных корней;

Кроме того, в случае нормальной или активированной адсорбции следует различать следующих два случая:

а) Если адсорбционный минимум на кривой $U = U(c)$ лежит при не слишком малых c, так что волновые функции адсорбированной молекулы и решетки адсорбента практически не перекрываются, то мы имеем дело с так называемой физической адсорбцией.

б) Если же адсорбционный минимум лежит при достаточно малых c, когда перекрытием волновых функций нельзя пренебречь, мы имеем дело с так называемой химической адсорбцией.

В случае физической адсорбции адсорбционные силы имеют электростатическую природу (ван-дер-ваальсовы силы, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения). В случае химической адсорбции силы, удерживающие молекулу на поверхности, имеют обменный характер.

Заметим, что активированную адсорбцию часто отождествляют с химической адсорбцией. Вообще говоря, это неправильно, ибо наличие активационного барьера не является необходимым признаком химической адсорбции, так же как отсутствие этого барьера не является признаком физической адсорбции.

Физическая и химическая адсорбция при теоретическом рассмотрении характеризуются двумя существенно различными подходами к задаче

В случае физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы, и действие адсорбента на адсорбат может трактоваться как слабое возмущение.

В случае химической адсорбции адсорбированная молекула и решетка образуют единую квантово-механическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Заметим, что в ряде теоретических работ, посвященных физической адсорбции (см., например, [1], [2]), при вычислении адсорбционного минимума на кривой $U(c)$ получаются для c значения, равные или даже меньшие, чем сумма атомных радиусов адсорбированного атома и атома адсорбента. При оценке этих результатов следует иметь в виду, что сумма атомных радиусов представляет собой как раз то критическое расстояние, при котором вступает в игру обменное взаимодействие, игнорируемое в этих работах, и при котором в то же время теряет смысл ван-дер-ваальсово взаимодействие, которым в этих работах оперируют.

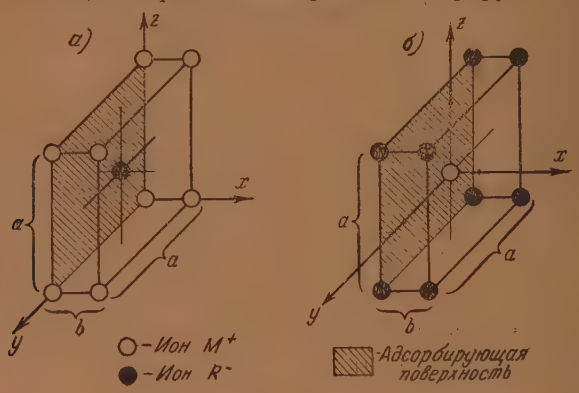


Рис. 1

Почти все теоретические работы по адсорбции посвящены тем или иным вопросам ф и з и ч е с к о й адсорбции. В настоящей же работе рассматриваются простейшие случаи х и м и ч е с к о й связи адсорбированной молекулы с решеткой адсорбента; иначе говоря, исследуется роль обменных эффектов в явлениях адсорбции.

Если A есть символ адсорбируемой молекулы, а L — решетки адсорбента, то адсорбция в нашем случае представляет собой реакцию

$$A + L \rightarrow AL.$$

Молекула AL обладает, конечно, иной системой электронных уровней, чем молекулы A и L в отдельности. В настоящей работе вычисляются электронные уровни и соответствующие им волновые функции для молекулы AL в предположении, что аналогичная задача для изолированных A и L решена заранее.

Существуют два метода для решения нашей задачи:

A) метод, который в теории молекул называется методом Гейтлера—Лондона, а в теории твердого тела называется методом Гейзенберга;

B) метод, который в теории молекул называется методом Милликена—Хунда, а в теории твердого тела — методом Блоха.

В методе Г.-Л.-Г. мы остаемся в рамках многоэлектронной проблемы; в методе М.-Х.-Б. задача сводится к одноэлектронной.

При выборе между этими двумя методами мы должны исходить из того соображения, что при $c \rightarrow \infty$ наша задача (о молекуле AL) должна распадаться на две независимые задачи (задача о молекуле A и задача о решетке L), решение каждой из которых нам должно быть известно. Если

первая из этих двух предельных задач в простейших случаях решается до конца как методом Милликена—Хунда, так и более совершенным методом Гейтлера—Лондона, то, что касается второй задачи, она может быть доведена до конца лишь в методе Блоха, в то время как в методе Гейзен-

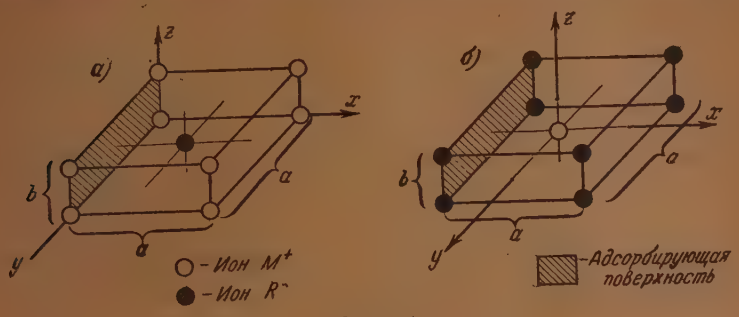


Рис. 2

берга существует, как известно, лишь одномерное решение задачи, принадлежащее Бете [3]. Эти соображения принуждают нас проводить расчет в рамках М.-Х.-Б., хотя этот метод обладает существенным недостатком: в нем, как известно, в значительной мере теряется учет взаимодействия электронов.

Этот недостаток метода М.-Х.-Б., однако, может быть до некоторой степени восполнен при надлежащем выборе модели. В качестве адсорбента мы выберем ионный кристалл типа MR, построенный из ионов M^+ и R^-. В качестве адсорбируемой молекулы будем рассматривать одновалентный атом А. При таком выборе модели мы в праве рассматривать задачу как одноэлектронную (электрон в поле положительных ионов M^+, отрицательных ионов R^- и иона A^+), и метод М.-Х.-Б. можно считать приемлемым.

Ионные кристаллы, употребляемые в качестве адсорбентов, имеют самые разнообразные кристаллографические структуры. При выборе между ними мы в праве руководствоваться удобствами расчета. Мы будем считать, что элементарной кристаллографической ячейкой адсорбента служит пространственно-центрированный параллелепипед с ребрами a и b (рис. 1 и 2). Такой выбор модели удобен для расчета, так как он позволяет свести нашу трехмерную задачу к системе независимых одномерных задач. Здесь существенно лишь то, что каждый металлический ион в решетке имеет только двух ближайших одноименных соседей, расположенных на одной прямой. Примерами такой структуры могут служить кристаллы PtS, TiO_2 и др.

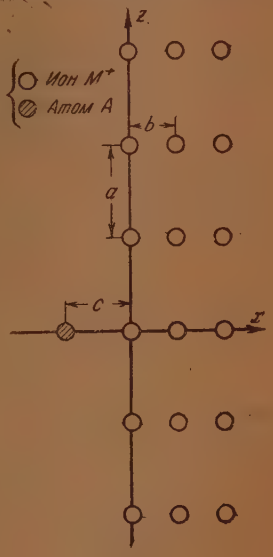


Рис. 3

Адсорбирующими центрами для наших одновалентных атомов служат ионы M^+ решетки. Расчет относится как к случаю, когда поверхностный слой кристалла заряжен положительно (т. е. состоит из ионов M^+, рис. 1, *а* и 2, *а*), так и к случаю, когда поверхностный слой заряжен отрицательно (т. е. состоит из ионов R^-, рис. 1, *б* и 2, *б*). При этом, однако, результаты расчета различны в зависимости от того, какая из граней кристалла служит в качестве адсорбирующей поверхности. В части I работы рассмотрен случай, когда адсорбирующей поверхностью является грань

(a, a) (рис. 1, *а* и 1,*б*), а в части II — случай, когда адсорбирующей поверхностью служит грань (a, b) (рис. 2,*а* и 2,*б*).

2. Исходная система уравнений

Пусть плоскость, перпендикулярная к оси ox, представляет собой границу раздела между газовой фазой и адсорбентом; полупространство слева от этой плоскости занято газом, а полупространство справа занято кристаллом адсорбента, как это изображено на рис. 3. Выберем координатные оси так, как это показано на рис. 1,*а* (в случае, когда поверхность кристалла заряжена положительно) или как на рис. 1,*б* (когда поверхность заряжена отрицательно). При таком выборе осей координаты ядер будут:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{ионы } M^+: X_M = kb, & Y_M = la, & Z_M = na, \\ \text{ионы } R^-: X_R = \left(k \pm \frac{1}{2}\right) b, & Y_R = \left(l + \frac{1}{2}\right) a, & Z_R = \left(n + \frac{1}{2}\right) a, \\ \text{атом } A: X_A = -c, & Y_A = 0, & Z_A = 0, \end{array}\right\} \quad (2)$$

где

$$\begin{cases} k = 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \ldots, \\ l, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \end{cases}$$

В выражении для X_R надо брать знак $+$, если адсорбирующая поверхность заряжена положительно, или знак $-$, если она заряжена отрицательно. Числа k, l, n можно трактовать как целочисленные составляющие вектора $g = (k, l, n)$. Этот вектор выражает собой номер металлического иона в решетке. Адсорбированному атому A припишем по аналогии номер $g = (-1, 0, 0)$.

Уравнение Шредингера для электрона имеет вид:

$$H\psi = W\psi, \quad (3)$$

где

$$\begin{cases} H = -\frac{h^2}{2m}\Delta + V(x, y, z), \\ V(x, y, z) = \sum_g U g(x, y, z), \end{cases}$$

причём

$$U_g(x, y, z) = \begin{cases} = U^M(x - kb;\ y - la;\ z - na) + \\ + U^R\left(x - kb \mp \frac{b}{2};\ y - la - \frac{a}{2};\ z - na - \frac{a}{2}\right) \text{ для } g = (k, l, n) \\ = U^A(x + c;\ y;\ z) \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ для } g = (1, 0, 0), \end{cases}$$

где U^M, U^R, U^A — потенциалы ионов M^+, R^-, A^+ соответственно.

Функцию ψ будем искать в виде линейной комбинации из функций φ_g, представляющих собой собственные функции металлических атомов решетки и адсорбированного атома, рассматриваемых изолированно. Исходное состояние будем считать s-состоянием, т. е. функции φ_g будем считать s-функциями. Итак,

$$\psi(x, y, z) = \sum_g a_g \varphi_g(x, y, z). \quad (4)$$

Очевидно, функции φ_g удовлетворяют таким уравнениям Шредингера:

$$H_g \varphi_g = W_g \varphi_g,$$

где

$$H_g = -\frac{h^2}{2m}\Delta + U_g(x, y, z),$$

причем

$$\varphi_g(x, y, z) = \begin{cases} = \varphi^{\text{M}}(x - kb;\ y - la;\ z - na) & \text{для} \quad g = (k, l, n), \\ = \varphi^{\text{A}}(x + c;\ y;\ z) \ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (-1, 0, 0), \end{cases}$$

$$W_g = \begin{cases} = W_{\text{M}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (k, l, n), \\ = W_{\text{A}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (-1, 0, 0). \end{cases} \tag{5}$$

Задача о нахождении функции ψ сводится к отысканию коэффициентов a_g в разложении (4). Эти коэффициенты могут быть определены из вариационного принципа. Вариационный интеграл имеет вид:

$$I = \int \bar{\psi}(H - W)\ \psi\, d\tau = \sum_{g} \sum_{g'} \bar{a}_g a_g \{(W_{g'} - W) P_{gg'} + Q_{gg'}\}, \tag{6}$$

где приняты обозначения:

$$\left.\begin{aligned} P_{gg'} &= \int \bar{\varphi}_g \varphi_{g'}\, d\tau, \\ Q_{gg'} &= \int \bar{\varphi}_g (V - U_{g'}) \varphi_{g'}\, d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Для определения интересующих нас коэффициентов a_g мы получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial I}{\partial \bar{a}_g} = \sum_{g'} a_{g'} \{(W_{g'} - W) P_{gg'} + Q_{gg'}\} = 0. \tag{8}$$

Вследствие слабого перекрывания волновых функций соседних атомов мы можем положить здесь:

$$P_{gg'} = \begin{cases} = 1, \ldots\ldots\ldots & \text{если} \quad |g - g'| = 0, \\ = 0 \ldots\ldots\ldots & \text{в остальных случаях;} \end{cases} \tag{9'}$$

$$Q_{gg'} = \begin{cases} = \alpha_g, \ldots\ldots\ldots & \text{если} \quad |g - g'| = 0, \\ = \beta_{gg'} \ldots\ldots\ldots & \text{если} \quad |g - g'| = 1, \\ = 0 \ldots\ldots\ldots & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \tag{9}$$

Примем теперь следующие апроксимации для потенциала $V(x, y, z)$:

1) Будем считать, что возмущение, обусловленное обрывом решетки, чувствует на себе лишь первый (поверхностный) слой атомов. Для второго и последующих слоев решетка может рассматриваться так, как если бы она была безграничной. Иначе говоря, начиная со второго слоя, потенциал $V(x, y, z)$ мы считаем строго периодическим.

2) Будем считать, что возмущающее действие чужеродного атома А чувствует на себе лишь ближайший к нему атом решетки. Остальные атомы на поверхности и внутри решетки могут рассматриваться так, как если бы чужеродный атом вовсе отсутствовал. Иначе говоря, мы считаем, что потенциал $U^{\text{A}}(x + c, y, z)$ практически отличен от нуля лишь в области атома $g = (0, 0, 0)$, и считаем его равным нулю для всех $g \neq (0, 0, 0)$.

Принятые апроксимации позволяют положить:

$$\alpha_g = \begin{cases} = \alpha_{\text{A}} \ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (-1, 0, 0), \\ = \alpha_{\text{M}} \ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (0, 0, 0), \\ = \alpha' \ldots\ldots\ldots & \text{для} \quad g = (0, l, n), \quad \text{где} \quad l, n \neq 0, \\ = \alpha \ldots\ldots\ldots & \text{для всех остальных } g; \end{cases} \tag{10}$$

$$\beta_{gg'}\begin{cases}=\beta_{\text{A}} & \text{. . для } g=(0,0,0) \text{ и } g'=(-1,0,0),\\ =\beta_{\text{M}} & \text{. . для } g=(-1,0,0) \text{ и } g'=(0,0,0),\\ =\beta & \text{. . для } g=(k,l,n) \text{ и } g'=(k\pm 1,l,n)\neq(0,0,0)\neq\\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \neq(-1,0,0),\\ =0 & \text{. . в остальных случаях.}\end{cases}$$

На основании (10) систему (8) можно переписать так:

$$\begin{cases}(W_{\text{A}}+\alpha_{\text{A}}-W)\,a_{-100}+\beta_{\text{M}}a_{000}=0, & (11\text{а})\\ (W_{\text{M}}+\alpha_{\text{M}}-W)\,a_{000}+\beta_{\text{A}}a_{-100}+\beta a_{100}=0, & (11\text{б})\\ (W_{\text{M}}+\alpha'-W)\,a_{0ln}+\beta a_{1ln}=0, \ldots\ldots\ldots\ldots l,n\neq 0, & (11\text{в})\\ (W_{\text{M}}+\alpha-W)\,a_{kln}+\beta\,(a_{k+1,l,n}+a_{k-1,l,n})=0 \ldots\ldots k\neq 0. & (11\text{г})\end{cases}$$

Будем искать решения этой системы в следующем виде:

$$a_{kln}=\begin{cases}=A \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ для } k=-1,\ l=n=0,\\ =B \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ для } k=l=n=0,\\ =C_{ln}e^{i\lambda_{ln}k}+D_{ln}e^{-i\lambda_{ln}k} \text{ . в остальных случаях,}\end{cases} \tag{12}$$

где λ_{ln} — произвольные, независимые, вообще говоря, комплексные параметры:

$$\lambda_{ln}=\lambda'_{ln}+i\lambda''_{ln}. \tag{13}$$

(Здесь λ'_{ln} и λ''_{ln} вещественны). Заметим, что из требования конечности ψ при $x=\infty$ следует:

$$\left.\begin{array}{l}\text{если } C_{ln}\neq 0,\ D_{ln}\neq 0, \text{ то } \lambda''_{ln}=0,\\ \text{если } C_{ln}=0,\ D_{ln}\neq 0, \text{ то } \lambda''_{ln}\leqslant 0,\\ \text{если } C_{ln}\neq 0,\ D_{ln}=0, \text{ то } \lambda''_{ln}\geqslant 0.\end{array}\right\} \tag{14}$$

Перепишем теперь систему (11), подставив в нее (12):

$$\begin{cases}(W_{\text{A}}+\alpha_{\text{A}}-W)\,A+\beta_{\text{M}}\,B=0, & (15\text{а})\\ (W_{\text{M}}+\alpha_{\text{M}}-W)\,B+\beta_{\text{A}}\,A+\beta\,(C_{00}e^{i\lambda_{00}}+D_{00}e^{i\lambda_{00}})=0, & (15\text{б})\\ \beta B+(W_{\text{M}}+\alpha-W+\beta e^{i\lambda_{00}})\,C_{00}e^{i\lambda_{00}}+ & \\ \qquad +(W_{\text{M}}+\alpha-W+\beta e^{-i\lambda_{00}})\,D_{00}e^{-i\lambda_{00}}=0, & (15\text{в})\\ (W_{\text{M}}+\alpha-W+2\beta\cos_{00})\ \ (C_{00}e^{i\lambda_{00}k}+D_{00}e^{\ i\lambda_{00}k})=0, & (15\text{г})\\ (W_{\text{M}}+\alpha'-W+\beta e^{i\lambda_{ln}})\,C_{ln}+(W_{\text{M}}+\alpha'-W+\beta e^{-i\lambda_{ln}})\,D_{ln}=0, & (15\text{д})\\ (W_{\text{M}}+\alpha-W+2\beta\cos_{ln})\ \ (C_{ln}e^{i\lambda_{ln}k}+D_{ln}e^{-i\lambda_{ln}k})=0. & (15\text{е})\end{cases}\quad (l,n)\neq(0,0)$$

Из этих уравнений могут быть определены интересующие нас коэффициенты A, B, C_{ln}, D_{ln}, а тем самым и функция ψ. Условие совместности этих уравнений дает нам возможные значения энергии W, т. е. эйгенверты уравнения (3).

3. Поверхностные уровни

Рассмотрим систему уравнений (15). Эта система распадается на две независимых системы: первые четыре уравнения (15) образуют систему, служащую для определения коэффициентов A, B, C_{00}, D_{00}; два последних уравнения (15) служат для определения коэффициентов C_{ln} и D_{ln}, где

$l, n) \neq (0, 0)$. Мы рассмотрим здесь эту вторую систему. Решение первой системы будет приведено в § 4 и 5.

Перепишем уравнения (15д) и (15е), полагая $C_{ln} \neq 0$ или $D_{ln} \neq 0$:

$$\begin{cases} W = W_{\text{м}} + \alpha + 2\beta \cos \lambda_{ln}, & (16\text{а}) \\ (\alpha - \alpha' + \beta e^{-i\lambda_{ln}}) C_{ln} + (\alpha - \alpha' + \beta e^{i\lambda_{ln}}) D_{ln} = 0. & (16\text{б}) \end{cases}$$

Так как параметры λ_{ln}, отличающиеся значками l и n, независимы между собой, то на основании (16а) и (15е) мы должны иметь $C_{l'n'} = D_{l'n'} = 0$ для всех l' и n' кроме $l' = l$, $n' = n$. Таким образом функция (4)

$$\psi(xyz) = \sum_{k,l,n} a_{kln} \varphi_{kln}(xyz)$$

распадается на систему линейно независимых функций:

$$\psi_{ln}(xyz) = \sum_{k} a_{kln} \varphi_{kln}(xyz).$$

Иначе говоря, наша трехмерная задача превращается в серию одномерных задач. Этот результат обусловлен тем, что с самого начала, согласно (10), мы не учитывали перекрывания волновых функций φ_{kln} для атомов с одинаковыми k. Это является особенностью выбранной нами кристаллографической модели.

Следует сделать следующее замечание о параметре λ_{ln}. Так как W обязано быть вещественным, то из (16 а) следует, что параметр λ_{ln} может быть или чисто вещественным, или чисто мнимым, т. е.

$$\left.\begin{aligned} &\lambda_{ln} = \lambda'_{ln} \\ \text{или} \quad &\lambda_{ln} = r\pi + i\lambda''_{ln}, \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

где r — любое целое число. Вещественные λ_{ln} приводят к представлению об энергетических зонах; мнимые λ_{ln} обусловливают возникновение поверхностных уровней. Рассмотрим каждый из этих двух случаев.

а) Предположим, что λ_{ln} вещественно. Уравнение (16а), удовлетворяющееся при любом вещественном λ_{ln}, дает нам полосу возможных значений энергии (так называемую энергетическую зону), располагающуюся между границами:

$$\begin{cases} W_{\max} = W_{\text{м}} + \alpha + 2\beta, \\ W_{\min} = W_{\text{м}} + \alpha - 2\beta. \end{cases} \qquad (18)$$

Уравнение (16б) дает нам связь между коэффициентами C_{ln} и D_{ln}:

$$\frac{D_{ln}}{C_{ln}} = -\frac{\alpha - \alpha' + \beta e^{-i\lambda_{ln}}}{\alpha - \alpha' + \beta e^{i\lambda_{ln}}}. \qquad (19)$$

Подставляя (19) в (12), будем иметь:

$$a_{kln} = C'_{ln} \{(\alpha - \alpha') \sin \lambda_{ln} k + \beta \sin \lambda_{ln} (k + 1)\}, \qquad (20)$$

где принято обозначение

$$C'_{ln} = \frac{2C_{ln}}{\alpha - \alpha' + \beta e^{i\lambda_{ln}}} = \frac{-2D_{ln}}{\alpha - \alpha' + \beta e^{-i\lambda_{ln}}}.$$

Множитель C'_l определяется из условия нормировки функции Ψ.

Заметим, что в случае бесконечной решетки, коэффициенты C_{ln} и D_{ln} остаются независимыми между собой (уравнение (16б) отсутствует).

Заметим, кроме того, что $W(\lambda_{ln})$ и $a_{kln}(\lambda_{ln})$ оказываются периодическими функциями от λ_{ln} с периодом 2π, как это видно из (16а) и (20). Поэтому возможные вещественные значения λ_{ln} могут быть ограничены интервалом ширины 2π. Мы можем считать:

$$0 \leqslant \lambda_{ln} < 2\pi.$$

б) Предположим теперь, что λ_{ln} мнимое:

$$\lambda_{ln} = r\pi + i\lambda''_{ln},$$

где r — любое целое и

$$\lambda''_{ln} > 0 \text{ или } \lambda''_{ln} < 0.$$

В обоих случаях, согласно (14), уравнение (16б) дает:

$$\alpha - \alpha' + (-1)^r \beta e^{|\lambda''_{ln}|} = 0,$$

откуда

$$(-1)^r e^{|\lambda''_{ln}|} = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}. \tag{21}$$

Так как у нас $\frac{\alpha' - \alpha}{\beta} < 0$, то r должно быть нечетным.

Предположим, что

$$\left|\frac{\alpha' - \alpha}{\beta}\right| \gg 1. \tag{22}$$

При этом предположении уравнение (16а) дает после подстановки в него (21):

$$W = W_{\text{м}} + \alpha'. \tag{23}$$

Мы получаем локальный (поверхностный) уровень, расположенный под зоной. Формула (23) представляет собой одномерный аналог соответствующей трехмерной формулы Гудвина [4]. Мы получаем здесь поверхностный уровень вместо поверхностной зоны Гудвина, что является особенностью выбранной нами кристаллографической модели, для которой волновые функции поверхностных атомов можно считать не перекрывающимися.

Подставляя (21) в (12), мы получаем:

$$a_{kln} = C'_{ln} \left(\frac{\alpha' - \alpha}{\beta}\right)^{-k},$$

где принято обозначение

$$C'_{ln} = \begin{cases} = C_{ln}, & \text{если } D_{ln} = 0, \\ = D_{ln}, & \text{если } C_{ln} = 0. \end{cases}$$

Таким образом, поверхностный уровень характеризуется волновой функцией ψ_{ln}, быстро спадающей по мере углубления в кристалл. Это спадание тем более резкое, чем дальше от зоны лежит поверхностный уровень. Поверхностные уровни обусловливают прилипание электронов к поверхности кристалла.

Вернемся к принятому нами условию (22). Смысл этого условия заключается в предположении, что расстояние между поверхностным уровнем и зоной достаточно велико по сравнению с шириной зоны.

4. Две предельные задачи

Обратимся вновь к системе уравнений (15). Рассмотрим первые четыре уравнения этой системы. Эти четыре уравнения образуют систему, служащую для определения коэффициентов A, B, C_{00}, D_{00}. Общее решение этой системы будет проведено в следующем параграфе. Здесь же мы дадим решение этой системы для двух предельных случаев:

$$1)\ a=\text{const},\ b=\text{const},\ c\to\infty,$$

$$2)\ a\to\infty,\ b\to\infty,\ c=\text{const}.$$

Рассмотрим каждый из этих двух случаев.

1. Представим себе, что расстояние c между адсорбированным атомом и поверхностью кристалла неограниченно возрастает, а расстояния a и b между ионами решетки остаются при этом неизменными. В пределе мы получим изолированный атом A и изолированную решетку L.

При $c\to\infty$ мы имеем $\beta_M\to 0$, $\beta_A\to 0$, $\alpha_M\to\alpha'$, $\alpha_A\to 0$. В этом случае уравнения (15а), (15б), (15в), (15г) принимают следующий вид:

$$\begin{cases}(W_A-W)\,A=0,\\ (W_M+\alpha'-W)\,B+\beta\,(C_{00}e^{i\lambda_{00}}+D_{00}e^{-i\lambda_{00}})=0,\\ \beta B+(W_M+\alpha-W+\beta e^{i\lambda_{00}})\,C_{00}e^{i\lambda_{00}}+(W_M+\alpha-W+\beta e^{-i\lambda_{00}})\,D_{00}e^{-i\lambda_{00}}=0,\\ (W_M+\alpha-W+2\beta\cos\lambda_{00})\,(C_{00}e^{i\lambda_{00}k}+D_{00}e^{-i\lambda_{00}k})=0.\end{cases}$$

Эта система имеет два решения:

а) Если $A\neq 0$, то $W=W_A$ и $B=C_{00}=D_{00}=0$. Это значит, что электрон находится на атоме A. В этом случае наш предельный переход ($c\to\infty$) может быть изображен следующей символической формулой:

$$AL\to A+L.$$

б) Если $C_{00}\neq 0$ или $D_{00}\neq 0$, то $B=C_{00}+D_{00}$ и $A=0$

$$\begin{cases}W=W_M+\alpha+2\beta\cos\lambda_{00},\\ (\alpha-\alpha'+\beta e^{-i\lambda_{00}})\,C_{00}+(\alpha-\alpha'+\beta e^{i\lambda_{00}})\,D_{00}=0.\end{cases}$$

Мы получаем систему (16), как и следовало ожидать. Электрон находится на решетке. В этом случае наш предельный переход изображается формулой:

$$AL\to A^{+}+L^{-}.$$

2. Обратимся теперь к другому предельному случаю. Предположим, что адсорбированный атом A закреплен на расстоянии c от адсорбирующего центра (адсорбирующим центром служит ион M^{+}, находящийся в начале координат (рис. 3). Представим себе, что все остальные ионы решетки раздвигаются, так что $a\to\infty$ и $b\to\infty$. В пределе мы получим молекулярный ион $(AM)^{+}$ и систему изолированных ионов M^{+}.

При $a\to\infty$, $b\to\infty$ мы имеем: $\beta\to 0$, $\alpha\to 0$, $\alpha'\to 0$. В этом случае уравнения (15а), (15б), (15в), (15г) принимают следующий вид:

$$\begin{cases}(W_A+\alpha_A-W)\,A+\beta_M B=0,\\ (W_M+\alpha_M-W)\,B+\beta_A A=0,\\ (W_M-W)\,(C_{00}e^{i\lambda_{00}k}+D_{00}e^{-i\lambda_{00}k})=0.\end{cases}$$

Эта система имеет два решения:

а) Если $C_{00} \neq 0$ или $D_{00} \neq 0$, то $W = W_M$ и $A = B = 0$. Электрон оказывается сидящим на одном из металлических ионов. В этом случае наш предельный переход ($a \to \infty$, $b \to \infty$) изображается формулой

$$AL \to (AM)^{++} + M + M^{+} + M^{+} + M^{+} + \ldots$$

б) Если $A \neq 0$ и $B \neq 0$, то $C_{00} = D_{00} = 0$ и

$$W = \frac{1}{2}\left\{(W_A + \alpha_A) + (W_M + \alpha_M) \pm \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)]^2 + 4\beta_A\beta_M}\right\},$$

электрон принадлежит молекулярному иону $(AM)^{+}$. В этом случае наш предельный переход изображается так:

$$AL \to (AM)^{+} + M^{+} + M^{+} + M^{+} + \ldots$$

Итак, мы видим, что система уравнений (15) содержит в себе решение задач

1) об изолированном атоме A,
2) об изолированной решетке L,
3) об изолированном атоме M,
4) об изолированном ионе $(AM)^{+}$

как предельные случаи.

5. Уровни адсорбированного атома

Обратимся теперь к решению уравнений (15а), (15б), (15в), (15г) в общем случае, когда параметры a, b, c имеют конечные значения. Эти уравнения могут быть переписаны так:

$$\begin{cases} W = W_M + \alpha + 2\beta\cos\lambda_{00}, & (24а) \\ B = C_{00} + D_{00}, & (24б) \\ \beta_A A + (\alpha_M - \alpha - \beta e^{-i\lambda_{00}})\, C_{00} + (\alpha_M - \alpha - \beta e^{i\lambda_{00}})\, D_{00} = 0, & (24в) \\ (W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - 2\beta\cos\lambda_{00})\, A + \beta_M C_{00} + \beta_M D_{00} = 0. & (24г) \end{cases}$$

О параметре λ_{00} следует сделать то же замечание, что и о λ_{ln} в § 3: этот параметр может быть или чисто вещественным, или чисто мнимым. Рассмотрим оба эти случая.

а) Предположим, что λ_{00} вещественно. Уравнение (24а) удовлетворяется при любом вещественном λ_{00}. Это дает нам энергетическую зону, такую же, как и в § 3. Уравнения (24в) и (24г) дают при этом связь между коэффициентами A, C_{00}, D_{00}. Мы получаем:

$$A = -C'\beta_M\beta\sin\lambda_{00}, \qquad (24'а)$$

$$\begin{cases} C_{00} = \frac{1}{2}C'\{(W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - 2\beta\cos\lambda_{00})(\alpha_M - \alpha - \beta e^{i\lambda_{00}}) - \beta_A\beta_M\}, & (24'б) \\ D_{00} = -\frac{1}{2}C'\{(W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - 2\beta\cos\lambda_{00})(\alpha_M - \alpha - \beta e^{-i\lambda_{00}}) - \beta_A\beta_M\}, & (24'в) \end{cases}$$

откуда, согласно (12), для $k = 0, 1, 2, \ldots$

$$a_{k00} = C'\{(W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - 2\beta\cos\lambda_{00})(\alpha_M - \alpha) - \beta_A\beta_M\}\sin\lambda_{00}k - \\ - C'\{W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - 2\beta\cos\lambda_{00}\}\beta\sin\lambda_{00}(k+1). \qquad (25)$$

Свободный коэффициент C' определяется из нормировки ψ.

Таким образом электрон, принадлежащий уровням зоны (электрон проводимости), распределяется между решеткой и адсорбированным ато-

мом. Вероятность пребывания электрона на атоме (вернее, на ионе A^+), т. е. степень затягивания с решетки на атом, зависит:

1) от энергии электрона, т. е. от λ_{00};

2) от расстояния c между адсорбированным атомом и решеткой

б) Предположим теперь, что λ_{00} мнимое:

$$\lambda_{00} = r\pi + i\lambda''_{00},$$

где $\lambda''_{00} > 0$ или $\lambda''_{00} < 0$, а r—любое целое число, которое будет фиксировано в дальнейшем.

Будем исходить из предположения, что

$$e^{|\lambda''_{00}|} \geqslant 1. \tag{26}$$

Физический смысл этого условия выяснится ниже.

Кроме того, в соответствии с (14) примем следующее обозначение:

$$C' = \begin{cases} = C_{00} \cdots \text{ при } \lambda''_{00} > 0, \text{ т. е. при } D_{00} = 0, \\ = D_{00} \cdots \text{ при } \lambda''_{00} < 0, \text{ т. е. при } C_{00} = 0. \end{cases} \tag{27}$$

Теперь, на основании (26) и (27) мы можем переписать уравнения (24б), (24в), (24г) так:

$$\begin{cases} B = C', & (28а) \\ \beta_A A + \left\{\alpha_M - \alpha - (-1)^r \beta e^{|\lambda''_{00}|}\right\} C' = 0, & (28б) \\ \left\{W_A + \alpha_A - W_M - \alpha - (-1)^r \beta e^{|\lambda''_{00}|}\right\} A + \beta_M C' = 0. & (28в) \end{cases}$$

Из условия совместности уравнений (28б) и (28в) мы получаем:

$$(-1)^r e^{|\lambda''_{00}|} = \frac{1}{2\beta}\Big\{(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha) - (\alpha - \alpha_M) \pm$$

$$\pm \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha) + (\alpha - \alpha_M)]\, 4\beta_A \beta_M}\Big\}.$$

Число r должно быть четным или нечетным в зависимости от того, будет ли правая часть уравнения (29) положительной или отрицательной.

Таким образом, согласно (29) существуют д в а мнимых значения λ_{00}, удовлетворяющих системе уравнений (24), т. е. обеспечивающих их совместность. Соответственно, подставляя (29) в (24а), мы получаем два энергетических уровня. Обозначая нижний из них через W_1, а верхний через W_2, будем иметь:

$$\begin{cases} W_1 = \frac{1}{2}\left\{(W_A + \alpha_A) + (W_M + \alpha_M) - \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)]^2 + 4\beta_A \beta_M}\right\}, \\ W_2 = \frac{1}{2}\left\{(W_A + \alpha_A) + (W_M + \alpha_M) + \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)]^2 + 4\beta_A \beta_M}\right\}. \end{cases} \tag{30}$$

Уровни W_1 и W_2 происходят от уровней W_A и $W_M + \alpha'$, где W_A есть собственный уровень изолированного атома A, а $W_M + \alpha'$ представляет собой поверхностный уровень решетки. При приближении атома A к поверхности кристалла уровни W_A и $W_M + \alpha'$ вступают во взаимодействие друг с другом и деформируются, образуя уровни W_1 и W_2.

Раскроем теперь смысл принятого нами условия (26). Принимая обозначения (30), мы можем переписать это условие так:

$$e^{|\lambda''_{00}|}=\left|\frac{W_j-(W_{\text{M}}+\alpha)}{\beta}\right|\gg 1, \quad j=1, 2. \tag{31}$$

Это означает, что уровни W_1 и W_2 предполагаются расположенными достаточно далеко за пределами зоны, так что расстояние между каждым из этих уровней и зоной велико по сравнению с шириной зоны.

Обратимся теперь к волновым функциям, соответствующим уровням W_1 и W_2. Из (28) мы имеем:

$$\frac{A_j}{C_j}=\frac{W_j-(W_{\text{M}}+\alpha_{\text{M}})}{\beta_{\text{A}}}=\frac{\beta_{\text{M}}}{W_j-(W_{\text{A}}+\alpha_{\text{A}})}, \quad =1, 2, \tag{32}$$

откуда, на основании (12) и (31):

$$a^j_{\lambda 00}=C\left\{\frac{W_j-(W_{\text{M}}+\alpha)}{\beta}\right\}^{-k}, \quad j=1, 2;\ k=0, 1, 2, \ldots \tag{33}$$

Таким образом, электрон, принадлежащий уровню W_1 или W_2, обобществлен между решеткой и адсорбированным атомом, осуществляя связь между ними. Вероятность пребывания электрона внутри решетки быстро спадает по мере удаления от поверхности в глубь решетки. Это спадание тем резче, чем больше расстояние между энергетической зоной и соответствующим уровнем W_1 или W_2.

6. „Ионные“ и „нейтральные“ состояния

Рассмотрим состояния, соответствующие локальным уровням W_1 и W_2. В каждом из этих состояний электрон оказывается в известной мере затянутым с адсорбированного атома в решетку. Таким образом адсорбированный атом можно считать в некоторой степени ионизованным в том смысле, что часть его электрона уведена на решетку.

Степень этой ионизации будем характеризовать величиной, которую определим следующим образом:

$$\eta=1-|A|^2. \tag{34}$$

Так как волновая функция ψ быстро спадает по мере углубления в решетку, то

$$|A|^2+|C'|^2\approx 1 \tag{35}$$

и, следовательно, выражение (34) может быть переписано так:

$$\eta=\frac{\left|\frac{C'}{A}\right|}{1+\left|\frac{C'}{A}\right|^2}=\frac{1}{1+\left|\frac{A}{C'}\right|^2}. \tag{36}$$

Величина η показывает, какая доля электрона отнята от адсорбированного атома или, иначе говоря, какова вероятность того, что электрон адсорбированного атома находится на решетке. Очевидно:

$$0\leqslant\eta\leqslant 1.$$

Если $\eta=1$, то это значит, что атом полностью ионизован; если $\eta=0$, то атом в полной мере нейтрален.

Для двух состояний W_1 и W_2 степень ионизации η, вообще говоря, различна (при заданном c). С другой стороны, для каждого из этих состоя-

ний степень ионизации η есть функция расстояния c. Вид зависимости η от c противоположен в состояниях W_1 и W_2. Для одного из этих состояний η убывает с возрастанием c, причем $\eta \to 0$ при $c \to \infty$. Это состояние мы будем называть «нейтральным». Для другого состояния, наоборот, η возрастает по мере увеличения c, причем $\eta \to 1$ при $c \to \infty$. Это состояние будем называть «ионным». Действительно, перепишем формулы (30) так:

$$\begin{cases} W_n = \frac{1}{2}\Big\{(W_A + \alpha_A) + \\ + (W_M + \alpha_M) - (-1)^n \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)]^2 + 4\beta_A\beta_M}\Big\}, \\ W_i = \frac{1}{2}\Big\{(W_A + \alpha_A) + \\ + (W_M + \alpha_M) - (-1)^i \sqrt{[(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)]^2 + 4\beta_A\beta_M}\Big\}, \end{cases} \tag{37}$$

причем условимся считать в этих формулах:

$$\begin{cases} n = 2, \quad i = 1, \quad \text{если} \quad W_A > W_M + \alpha', \\ n = 1, \quad i = 2, \quad \text{если} \quad W_A < W_M + \alpha'. \end{cases} \tag{38}$$

Согласно (32) и (36), степень ионизации η для состояний W_n и W_i выразится так:

$$\begin{cases} \eta_n = \dfrac{|\beta_A|^2}{|\beta_A|^2 + |W_n - (W_M + \alpha_M)|^2}, \\ \eta_i = \dfrac{|\beta_M|^2}{|\beta_M|^2 + |W_i - (W_A + \alpha_A)|^2}. \end{cases} \tag{39}$$

Полагая в (37) и (38) $c \to \infty$ (и, следовательно, $\beta_A \to 0$, $\beta_M \to 0$, $\alpha_A \to 0$, $\alpha_M \to \alpha'$), будем иметь:

$$\begin{cases} W_n \to W_A, \\ \eta_n \to 0. \end{cases} \quad \begin{cases} W_i \to W_M + \alpha', \\ \eta_i \to 1. \end{cases}$$

Итак, в «нейтральном» состоянии W_n степень ионизации η_n уменьшается по мере удаления атома А от кристалла, т. е. при увеличении c электрон все в большей и большей степени локализуется на атоме А. При $c = \infty$ атом А оказывается в полной мере нейтральным, т. е. электрон целиком принадлежит атому А. В «ионном» состоянии W_i степень ионизации η_i увеличивается по мере удаления атома А от кристалла, т. е. при увеличении c электрон все в большей и большей степени перетягивается на решетку. При $c = \infty$ атом оказывается полностью ионизованным, т. е. электрон целиком принадлежит решетке.

Заметим, что при заданном c степень ионизации в «ионном» состоянии не обязана быть больше, чем в «нейтральном», а может быть того же порядка величины. Действительно, если, например, считать, что обменные интегралы β_A и β_M при заданном c достаточно велики по своему абсолютному значению, так что

$$4\beta_A\beta_M \gg \{(W_A + \alpha_A) - (W_M + \alpha_M)\}^2,$$

то согласно (37):

$$\begin{cases} W_n \approx (W_M + \alpha_M) - (-1)^n \sqrt{\beta_A\beta_M}, \\ W_i \approx (W_A + \alpha_A) - (-1)^i \sqrt{\beta_A\beta_M}, \end{cases}$$

и, следовательно, на основании (39):

$$\eta_n = \eta_i = \frac{1}{1 + \left|\frac{\beta_M}{\beta_A}\right|^2}. \tag{40}$$

Какое именно из двух состояний W_1 и W_2 будет «нейтральным», а какое «ионным»—это зависит от природы решетки и природы адсорбированного атома.

Если собственный уровень W_A изолированного атома A лежит н и ж е поверхностного уровня решетки $W_M + \alpha'$, то нормальное состояние системы является «нейтральным» состоянием, а возбужденное состояние —«ионным», т. е.

$$W_1 = W_n, \quad W_2 = W_i.$$

Если же собственный уровень W_A лежит в ы ш е поверхностного уровня $W_M + \alpha'$, то, наоборот, нормальное состояние является «ионным», а возбужденное —«нейтральным», т. е.

$$W_1 = W_i, \quad W_2 = W_n.$$

Это видно из (39).

7. „Связывающие“ и „разрыхляющие“ состояния

Обозначим через I энергию взаимодействия всех ионов решетки (включая сюда ион A^+). Энергию электрона в поле этих ионов обозначим, как и в предыдущих параграфах, через W. Полная энергия системы U будет:

$$U(c) = I(c) + W(c). \tag{41}$$

Рассмотрим каждый из двух членов, входящих в правую часть выражения (41).

Член $I(c)$ положителен при всех c и монотонно возрастает при уменьшении c. Это имеет место как в случае положительно заряженного, так и в случае отрицательно заряженного поверхностного слоя, если только оставаться в рамках нашей модели (атом A на оси ox, рис. 1,*а* и 1,*б*). Функция $I(c)$ была исследована Орром [1].

Член $W(\lambda, c)$ зависит от c через α_A, α_M, β_A, β_M, которые являются функциями c. Параметр λ (мы пишем для сокращенности λ вместо λ_{00}) играет здесь роль квантового числа. Каждому возможному значению λ соответствует определенный электронный уровень. Как было показано в предыдущем параграфе, мы имеем в энергетическом спектре сплошной участок, соответствующий в е щ е с т в е н н ы м λ, лежащим в интервале $0 \leqslant \lambda < 2\pi$, и два дискретных локальных уровня W_1 и W_2, соответствующих двум возможным м н и м ы м значениям λ.

Среди всех возможных электронных состояний следует различать состояния «связывающие», т. е. приводящие к адсорбции, и состояния «разрыхляющие», приводящие к отталкиванию атома A от решетки L.

Электронное состояние $W(\lambda, c)$ является «связывающим», если уравнение:

$$U(c) - U(\infty) = I(c) + W(\lambda, c) - W(\lambda, \infty) = 0 \tag{42}$$

имеет вещественные корни в интервале $0 < c < \infty$. Это условие служит критерием связи атома A с решеткой L. В противном случае состояние является разрыхляющим.

Если обменные интегралы β_A и β_M считать достаточно большими (что является характерным для области химической адсорбции), так что

$$\begin{cases} \dfrac{\beta_A \beta_M - \alpha_A \alpha'_M}{-\alpha'_M} > \varepsilon & \text{при } W_A < W_M + \alpha', \\ \dfrac{\beta_A \beta_M - \alpha_A \alpha'_M}{-\alpha_A} > \varepsilon & \text{при } W_A > W_M + \alpha', \end{cases} \tag{43}$$

где приняты обозначения:

$$\begin{cases} \alpha'_M = \alpha_M - \alpha' \ldots\ldots (\alpha'_M < 0), \\ \varepsilon = |W_M + \alpha' - W_A| \ldots (\varepsilon > 0), \end{cases}$$

то в этом случае только нормальное состояние W_1 может быть «связывающим»; возбужденное состояние W_2, а также все состояния, соответствующие уровням зоны, как это можно показать, будут заведомо «разрыхляющими» состояниями.

На рис. 4 схематически изображены кривые $U = U(c)$ для разных электронных состояний λ. Кривая *1* соответствует нормальному состоянию системы; кривая *2* представляет собой возбужденное состояние. Глубина потенциальной ямы на кривой *1* соответствует по порядку величины энергии связи двухатомных молекул. Равновесное положение адсорбированного атома A изображается минимумом на кривой *1*. Десорбция атома A может происходить по кривой *1* или по кривой *2*. В первом случае мы имеем термодесорбцию. Второй случай соответствует фотодесорбции. В этом случае требуется предварительное возбуждение системы.

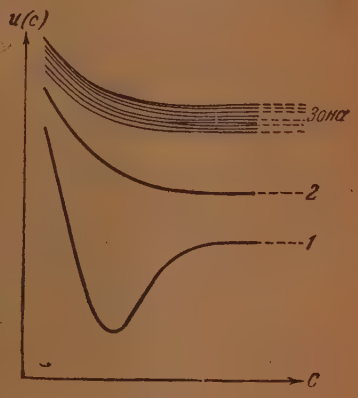


Рис. 4

Нормальное состояние может быть «нейтральным», а возбужденное состояние —«ионным» (случай $W_A < W_M + \alpha'$), или же, наоборот (случай $W_A > W_M + \alpha'$). Реакция адсорбции и десорбции в этих случаях изображается различно:

а) случай $W_A < W_M + \alpha'$:

$$\text{адсорбция } A + L \rightarrow AL + Q, \tag{44а}$$

$$\text{термодесорбция } AL + Q \rightarrow A + L, \tag{44'а}$$

$$\text{фотодесорбция } AL + h\nu \rightarrow A^+ L^- \rightarrow A^+ + L^- \tag{44''а}$$

б) случай $W_A > W_M + \alpha'$:

$$\text{адсорбция } A + L \rightarrow AL \rightarrow A^+ L^- + Q, \tag{44б}$$

$$\text{термодесорбция } A^+ L^- + Q \rightarrow A^+ + L^-, \tag{44'б}$$

$$\text{фотодесорбция } A^+ L^- + h\nu \rightarrow AL \rightarrow A + L, \tag{44''б}$$

где Q — энергетический эквивалент реакции.

Заметим, что кривые $U = U(c)$ на рис. 4 при достаточно больших c перестают отражать истинный характер взаимодействия атома A с решеткой L. Действительно, по мере увеличения c, мы переходим из области химического взаимодействия в область физического взаимодействия (пунктирная часть кривых на рис. 4). При этом обменные члены обращаются практически в нуль и взаимодействие сводится к элек-

тростатической поляризации атома A в поле решетки L. При дальнейшем увеличении c электростатическое взаимодействие приобретает второстепенное значение и руководящая роль передается ван-дер-ваальсову взаимодействию (см. Леннард-Джонс и Дент [5]).

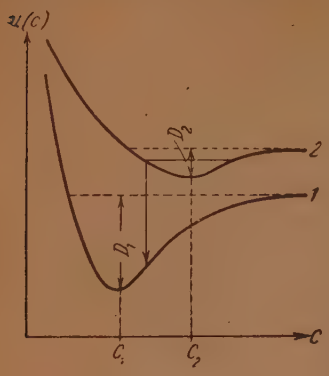


Рис. 5

При нашей постановке задачи ван-дер-ваальсово взаимодействие и эффекты поляризации оказываются потерянными. Иначе говоря, вся область физической адсорбции остается за рамками теории. Действительно, ван-дер-ваальсово взаимодействие не может появиться в теории до тех пор, пока мы рассматриваем ионы решетки как точечные заряды. Что касается поляризационных эффектов, то эти эффекты, как известно, связаны с первым приближением для волновой функции, в то время как наша волновая функция (4) в терминах теории возмущений представляет собой нулевое приближение. Такой выбор волновой функции означает пренебрежение эффектами поляризации.

Ван-дер-ваальсово притяжение к поверхности, а также притяжение, обусловленное электростатической поляризацией адсорбируемого атома, как известно, монотонно возрастают по мере уменьшения c. Поэтому учет взаимодействий этого типа при больших c превращает кривые *1* и *2* на рис. 4 соответственно в кривые *1* и *2*, изображенные на рис. 5. На кривой *2* появляется неглубокий минимум, соответствующий физической адсорбции. Минимум на кривой *1* соответствует химической адсорбции (дополнительного минимума на кривой *1* образоваться не может).

Если c_1 и c_2 — положение минимумов на кривой *1* и *2*, а D_1 и D_2 — их глубина, то очевидно:

$$c_1 < c_2 \text{ и } D_1 > D_2.$$

Переход через точку $c = c_2$ в сторону уменьшающихся c свидетельствует о вступлении в игру обменного взаимодействия. Для состояния 2 это обменное взаимодействие представляет собой то, что обычно называют «репульсивным» потенциалом.

Таким образом, если собственный уровень атома A лежит выше поверхностного уровня решетки (случай $W_A > W_M + \alpha'$), то мы имеем дело с физической адсорбцией. Если же, наоборот, собственный уровень адсорбируемого атома лежит ниже поверхностного уровня (случай $W_A < W_M + \alpha'$), то имеет место химическая адсорбция. Физическая и химическая адсорбции соответствуют двум различным электронным состояниям системы.

Всегда существует некоторая вероятность перехода из состояния физической адсорбции в состояние химической адсорбции, т. е. вероятность перехода атома с кривой *2* на кривую *1*, как это изображено на рис. 5 жирной стрелкой. Возможен также обратный переход от химической к физической адсорбции. Этот обратный переход связан с возбуждением системы (например, с помощью светового кванта).

8. Поляризация адсорбированного атома

Рассмотрим случай химической адсорбции (случай $W_A < W_M + \alpha'$). Пусть атом A находится в потенциальной яме на кривой *1* рис. 5 ($c \approx c_1$). Вследствие затягивания электронного облака в глубь кристалла атом оказывается до известной степени ионизованным. Это приводит к возник-

новению вокруг адсорбированного атома электростатического поля, величина которого тем больше, чем больше степень ионизации $\eta_1(c_1)$. На больших расстояниях от адсорбированного атома (там, где волновая функция практически обращается в нуль) это поле эквивалентно полю электрического диполя с моментом μ_1, нормальным к поверхности и равным по величине:

$$\mu_1 = e\eta_1(c_1)\, c_1.$$

Дипольный момент μ_1 имеет чисто квантово-механическую природу. Если пренебречь обменными эффектами, полагая $\beta_A = \beta_M = 0$, то $\eta_1 = 0$ и, следовательно, $\mu_1 = 0$. Таким образом, момент μ_1 имеет совершенно иное происхождение, чем дипольные моменты, с которыми оперируют в классических теориях адсорбции.

В классических теориях адсорбции возможны два механизма возникновения дипольного момента у адсорбированного атома:

А) Поляризация атома в электрическом поле ионной решетки. При этом атом рассматривается как изолированная система, а поле решетки — как слабое возмущение. С такого рода поляризацией мы имеем дело при физической адсорбции.

В нашей картине физическая асдорбция соответствует случаю $W_A > W_M + \alpha'$. В этом случае атом А находится в потенциальной яме кривой *2* рис. 5 ($c \approx c_2$). Индуцированный дипольный μ_2 момент в этом случае равен:

$$\mu_2 = \alpha F(c_2),$$

где α — поляризуемость атома А; $F(c_2)$— напряженность электрического поля решетки в точке $c = c_2$.

Очевидно, момент μ_1, возникающий при химической адсробции, совершенно отличен с точки зрения механизма своего возникновения от момента μ_2, соответствующего физической адсорбции.

Моменты μ_1 и μ_2 отличаются по своей величине. Мы имеем:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} \approx 10^2 .$$

В) Другой классический механизм образования дипольного момента относится к случаю, когда ионизационный потенциал адсорбируемого атома меньше теплоты испарения электронов с атомов решетки ($W_A > W_M + \alpha'$). В этом случае атом А, сидящий на поверхности кристалла, отдает свой электрон решетке (ионизуется). Адсорбционные силы сводятся к электростатическому взаимодействию отрицательно заряженной решетки L^- с положительно заряженным ионом A^+. Этот механизм рассматривался Лангмюром в применении к адсорбции металлических атомов на металлических поверхностях [6]. В рамках этого механизма: если $W_A > W_M + \alpha'$, то $\eta = 1$ (электростатическая адсорбция: $A^+ + L^-$), если $W_A < W_M + \alpha'$, то $\eta = 0$ (ван-дер-ваальсова адсорбция: $A + L$).

Наша картина представляет собой квантово-механическую трактовку именно этого механизма. Она отличается от него следующими двумя чертами:

а) В случае $W_A > W_M + \alpha'$ мы имеем два адсорбционных состояния: состояние физической адсорбции (неустойчивое) и состояние химической адсорбции.

В состоянии физической адсорбции мы имеем:

1) $\eta = 0$;

2) никакого дипольного момента не возникает (кроме момента, обусловленного электростатической поляризацией);

3) адсорбционные силы имеют ван-дер-ваальсову природу ($A + L$).

В состоянии химической адсорбции мы имеем:

1) $0 < \eta < 1$;

2) дипольный момент обменного происхождения;

3) адсорбционные силы имеют обменную природу (A^+L^-).

б) В случае $W_A < W_M + \alpha'$ мы имеем в нормальном состоянии химическую адсорбцию; физическая адсорбция соответствует возбужденному состоянию.

В состоянии химической адсорбции мы имеем:

1) $0 < \eta < 1$;

2) дипольный момент обменного происхождения;

3) адсорбционные силы обменной природы (AL).

В состоянии физической адсорбции мы имеем:

1) $\eta = 1$;

2) дипольный момент лангмюровского происхождения;

3) адсорбционные силы в основном электростатического происхождения ($A^+ + L^-$).

Наличие у химически адсорбированных атомов значительного дипольного момента приводит к возникновению дальнодействующего взаимодействия между ними. Два адсорбированных атома A и A отталкиваются друг от друга, как два диполя с параллельно направленными моментами.

Заметим, что если в качестве адсорбируемого атома рассматривать не электроположительный атом A (как мы это делали до сих пор), а электроотрицательный атом B, для которого центром адсорбции служит не металлический, а металлоидный ион решетки, то возникающий дипольный момент будет иметь противоположное направление. В этом случае обменная связь атома с решеткой будет осуществляться не электроном, затягиваемым с атома на металлический ион M^+ решетки, а электроном, затягиваемым из решетки (с металлоидного иона R^-) на атом B. Таким образом электроотрицательные атомы B будут отталкиваться друг от друга, но притягиваться к электроположительным атомам A.

Заметим далее, что химически адсорбированные атомы вследствие наличия у них дипольного момента, вступают во взаимодействие с дефектами решетки, расположенными вблизи от центров адсорбции. Действительно, дефекты решетки могут быть электроположительными (акцепторы) и электроотрицательными (доноры). Примером электроположительных дефектов являются пустые металлоидные узлы или междуузельные металлические ионы. Такие дефекты способны захватывать электроны. Примером электроотрицательных дефектов могут служить пустые металлические узлы или междуузельные металлоидные ионы. Эти дефекты служат центрами прилипания для дырок. Атомы A, адсорбированные на поверхности, притягиваются к электроположительным дефектам и отталкиваются от электроотрицательных дефектов; атомы B ведут себя противоположным образом.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. З. Рогинскому за обсуждение этой работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
3. III. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Orr, Trans. Farad. Soc., 35, 1247, 1939.
2. Lenel, Z. phys. Chem., B. 23, 379, 1933.
3. Bethe, Zs. f. Phys., 71, 205, 1931.
4. Goodwin, Proc. Cambr. Phil. Soc., 35, 205, 1939.
5. Lannard-Jones a. Dent, Trans. Farad. Soc., 24, 92, 1928.
6. Langmuir, Journ. Chem. Soc., 511, 1940.

ДВИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

IV. МАКСИМУМЫ НА КРИВЫХ ТОК — НАПРЯЖЕНИЕ КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Фрумкин и В. Левич

1. Влияние электрокапиллярных движений на концентрационную поляризацию

В предыдущих частях этой работы [1] нами была разобрана теория движения жидких и твердых металлических частиц в растворах электролитов в том случае, когда полный ток, текущий на частицу, равен нулю, т. е. в том случае, когда частица не является электродом.

В настоящей работе мы рассмотрим движение жидкого ртутного электрода. Движение жидкого ртутного электрода оказывает существенное влияние на форму поляризационной кривой (кривой ток — напряжение разряда), приводя к появлению характерных максимумов (так называемых полярографических максимумов), впервые наблюденных Гейровским и его сотрудниками.

Связь между полярографическими максимумами и электрокапиллярными движениями ртутных электродов была впервые установлена в работе Фрумкина и Брунса [2]. В этой работе было высказано предположение о том, что электрокапиллярное движение ртутного электрода вызывает дополнительное размешивание раствора, обеспечивающее возможность подачи к электроду значительно большего количества вещества, чем в случае разряда на радиально растущую каплю. Связь между появлением высоких значений плотности тока в области полярографических максимумов и движением поверхности ртутного электрода была подтверждена в большом числе экспериментальных работ: Брунса, Фрумкина, Иофа и др. [3], с одной стороны, и Антвейлера и Штакельберга [4],—с другой, и в настоящее время может считаться доказанной.

Значительно большие трудности вызвало объяснение спадания силы тока, наблюдающееся при дальнейшем возрастании поляризации. В цитированной работе Фрумкина и Брунса [2], а также в работе Антвейлера это явление связывалось со своеобразной перестройкой двойного слоя на поверхности ртути.

Такое объяснение противоречит, однако, современным представлениям о строении и механизме образования двойного слоя и, кроме того, было опровергнуто прямыми опытами Иофа и Фрумкина [3], в которых было показано, что полярографические максимумы исчезают при интенсивном размешивании раствора и, следовательно, целиком обусловлены режимом движения раствора, а не явлениями, происходящими в двойном слое.

В работе Брунса, Фрумкина, Иофа и др. [3] была сделана попытка объяснить спадание тока после максимума на основе чисто гидродинамических представлений. Именно, по мнению этих авторов, спадание тока связано в случае катодной поляризации положительно заряженной капли с приближением к максимуму электрокапиллярной кривой, вблизи которого электрокапиллярные движения исчезают.

Это объяснение не может, однако, относиться к случаю катодной поляризации отрицательно заряженной капли, при которой заряд поверхности по абсолютной величине не падает, а увеличивается по мере возрастания поляризации. Поэтому для этого случая авторами было предложено иное объяснение: спадание тока связывалось с началом второго электрохимического процесса, при котором распределение потенциала (а следовательно, и поверхностного натяжения) вдоль капли делается более равномерным. Такое объяснение, однако, также не может иметь общего характера, поскольку падение тока после полярографического максимума происходит обычно при потенциалах, еще достаточно далеко отстоящих от начала второго катодного процесса, возможного в данном растворе. Авторами цитированной работы было также высказано предположение о возможности более общего объяснения, связанного с гидродинамическими свойствами заряженных поверхностей, однако представления эти в то время не имели под собой достаточной теоретической основы. Исследование движения заряженной капли в электрическом поле позволяет в настоящее время внести большую ясность в этот вопрос.

Для того чтобы объяснить ход зависимости силы тока от напряжения в области полярографического максимума, необходимо, очевидно, установить количественную связь между скоростью движения поверхности капли, потенциалом катода и неравномерностью поляризации поверхности капли. В свою очередь, плотность тока, текущего на каплю, и скорость размешивания раствора вблизи капли связаны между собой соотношением, найденным одним из нас (В. Левичем [5]) и цитированным уже в первой части. А именно, при тангенциальном движении поверхности ртути на каплю может протекать ток, существенно превышающий ток диффузии на радиально-расширяющуюся каплю (вычисляемый по уравнению Райдиля, Мак-Гиллаври и Ильковича) и равный

$$I = 10{,}7 D^{1/2} V^{1/2} a^{3/2} n_k F c_k, \qquad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, V — скорость тангенциального движения поверхности, a — радиус капли, c_k — концентрация выделяющегося вещества, n_k — валентность, F — число Фарадея.

Непосредственному наблюдению доступно среднее значение $\bar{I}$ за время вытекания капли. Рассмотрение механизма движения поверхности (см. ниже) приводит к выводу, что в условиях, когда значение I близко к предельному, скорость V пропорциональна радиусу капли a и, следовательно, I пропорционально a^2 или $t^{4/3}$, где t — время с начала роста капли. Отсюда

$$\bar{I} = \frac{3}{5} I = 6{,}4 D^{1/2} V^{1/2} a^{3/2} n_k F c_k, \qquad (1')$$

где значения величин V и a в правой части уравнения относятся к моменту отрыва капли.

Таблица 1

Состав раствора	a	V	D	$\bar{I}_{выч}$	$I_{max} - I_{diff}$
0,0006 N O_2* + 0,001 N KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	1,7	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	$23{,}4 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$
0,00057 N O_2 + 0,1 N KCl	$5 \cdot 10^{-2}$	0,93	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$	$16{,}5 \cdot 10^{-6}$	$11{,}2 \cdot 10^{-6}$
0,001 N $CdCl_2$ + N KCl . .	$7 \cdot 10^{-2}$	0,4	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$	$19{,}5 \cdot 10^{-6}$	$15{,}8 \cdot 10^{-1}$
0,001 N $CdCl_2$ + N KCl . .	$7 \cdot 10^{-2}$	0,3	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$	$16{,}8 \cdot 10^{-6}$	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$
0,001 N $CdCl_2$ + N KCl . .	$4 \cdot 10^{-2}$	0,28	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$

* Измерения тока относились к первой стадии восстановления кислорода, так что для молекулы O_2 принималось $n_k = 2$

В табл. 1 приведено несколько значений $\overline{I}$, вычисленных по уравнению (1), по неопубликованным данным Т. А. Крюковой, и наблюденных при тех же условиях значений $I_{max} - I_{diff}$, где I_{max} — ток в полярографическом максимуме, а I_{diff} — обычный предельный ток диффузии. Величины V определялись из движения твердых частичек вблизи нижней части поверхности капли, где скорость движения наибольшая.

Из таблицы видно, что наблюденные значения тока в полярографическом максимуме всегда несколько ниже вычисленных. Этого и следовало ожидать, поскольку движение верхней половины капли сильно задерживается концом капилляра. Во всяком случае, дополнительное размешивание раствора, вызываемое тангенциальным движением поверхности капли, достаточно, чтобы обеспечить подачу вещества к катоду в количестве, соответствующем наблюденным токам в максимуме.

Нахождение распределения скоростей тангенциального движения поверхности капли представляет значительные трудности из-за сложности геометрических условий у капли, висящей у кончика капилляра. В предыдущих частях работы нами была развита количественная теория электрокапиллярных движений в более простом случае свободной капли. Оказывается, однако, что основные полученные выводы могут быть перенесены на случай капельного электрода. При этом удается качественно, и, повидимому, даже полуколичественно разобрать основные закономерности полярографических максимумов.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением теории полярографических максимумов первого рода, т. е. обычных полярографических максимумов, вызываемых неравномерностью поляризации, и не будем вовсе останавливаться на так называемых полярографических максимумах второго рода, вызванных вытеканием ртути из капилляра. Эти явления разобраны в недавно появившейся работе Крюковой [6]. В этом сообщении мы не будем также касаться тех осложнений, которые вносят в явление наличие в растворе поливалентных ионов и молекул поверхностно-активных веществ. Наконец, в ходе дальнейших рассуждений мы будем считать, что общая концентрация раствора велика по сравнению с концентрацией выделяющихся на ртутном электроде ионов, так чтобы электропроводность раствора не менялась существенно в ходе электролиза.

В предыдущих работах была разобрана теория электрокапиллярного движения ртутной капли в растворе в электрическом поле и было найдено выражение для скорости движения капли, как целого, в том случае, когда через раствор протекает некоторый постоянный ток.

Для скорости движения капли было получено следующее выражение [ч. I, формула (36); ч. III, формула (23)]:

$$U = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon (\Delta\Phi)_0}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}} = u_0 (\Delta\Phi)_0, \qquad (2)$$

где

$$(\Delta\Phi)_0 = 3aE\left(1 + \frac{a}{2\varkappa w}\right)^{-1}$$

представляет падение потенциала вдоль капли при заданном поле и тех же условиях размешивания раствора, но при отсутствии конвективной электропроводности поверхности, т. е. при $\varepsilon = 0$, ε — заряд единицы поверхности капли, u_0 — скорость капли при $(\Delta\Phi)_0 = 1$, μ и μ' — вязкости раствора и ртути, w — эффективное «сопротивление» границы металл—раствор, т. е. отношение сдвига скачка потенциала металл—раствор к плотности тока, текущего на частицу, и $\varkappa$ — электропроводность раствора.

В частности, когда w достаточно велико, так что величиной $\frac{a}{2\varkappa w}$ можно пренебречь по сравнению с единицей, уравнение (2) упрощается и переходит в формулу для скорости идеально поляризуемой капли:

$$U = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon (\Delta\Phi)_0}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \tag{2'}$$

Формулы (2) и (2') были выведены в следующих предположениях: 1) капля свободно движется в электрическом поле, 2) полный ток на нее равен нулю и 3) условия поляризации таковы, что эффективное сопротивление w постоянно вдоль поверхности капли.

Если капля как целое покоится, удерживаясь капиллярными силами у конца капилляра, то условия гидродинамического движения изменяются. Однако, как показывает изучение распределения скоростей раствора, которое находилось из непосредственных наблюдений Антвейлером и Крюковой, влияние капилляра на движение существенно сказывается лишь в верхней части капли, непосредственно прилегающей к капилляру. В нижней же и средней частях капли распределение скоростей качественно не отличается от распределения скоростей при свободном движении капли. С другой стороны, построение строгой картины распределения скоростей в случае капли, вытекающей из конца капилляра, не представляется возможным. Мы будем поэтому в дальнейшем приближенно заменять закрепленную каплю свободной. При этом нас будет интересовать лишь скорость движения поверхности капли относительно ее центра. Согласно формуле (20), ч. III эта скорость равна

$$V = \frac{3}{2} U = v_0 (\Delta\Phi)_0, \tag{3}$$

где через v_0 обозначена величина $^3/_2\, u_0$. При определении знака величины V нужно иметь в виду, что положительное значение V, соответствующее положительному ε, обозначает движение, направленное против электрического поля в растворе.

Если капля служит в качестве электрода, то полный ток на нее естественно, отличен от нуля; наконец, что касается третьего предположения — постоянства w, — то это условие также не выполняется при наличии концентрационной поляризации. Простые рассуждения показывают, что, при известных допущениях о характере поляризации, выражением (2) можно все же приближенно пользоваться в этом случае. Предположим, что на капельный электрод идет некоторый ток, плотность которого несколько различна в различных точках поверхности капли из-за асимметрии условий поляризации. Поле этого тока можно представить, как результат наложения поля радиального тока, плотность которого одинакова во всех точках и определяется условиями разряда ионов, и поля некоторого слабого тока, интеграл которого по всей поверхности капли равен нулю. Симметричный радиальный ток будет вызывать всестороннюю поляризацию и понижение концентрации реагирующего вещества у поверхности капли. При этом скачок потенциала металл/раствор изменяется по величине, но сохраняет постоянное значение вдоль капли. Налагающийся на симметричную поляризацию слабый ток приводит к появлению некоторой разницы потенциалов ($\Delta\Phi$) вдоль поверхности капли, которая и вызывает тангенциальное движение. Скорость этого движения будет приближенно определяться формулой (2) или (2'). Величина w в уравнении (2) при этом, очевидно, должна соответствовать тем измененным значениям концентрации ионов у поверхности, которые определяются прохождением симметричного радиального тока. Если концентрационная поляризация

у поверхности достаточно велика и асимметричная слагающая тока достаточно мала по сравнению с симметричной, то величина $a/\varkappa w$ будет мала по сравнению с единицей, и для скорости можно пользоваться формулой (2').

В случае, когда эффективное сопротивление целиком обусловлено концентрационной поляризацией, т. е. когда сама электрохимическая реакция протекает без задержки, величина w может быть выражена через предельный ток диффузии на единицу поверхности j_d. Разность потенциалов между ртутью и раствором при осаждении постороннего иона металла, образующего амальгаму, равна по известному уравнению концентрационной поляризации:

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{n_k F} \ln\left(\frac{j_d}{j} - 1\right), \tag{4}$$

где $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, n_k — валентность выделяющихся ионов, образующих амальгаму со ртутью, j — плотность тока на см^2.

По определению эффективное сопротивление

$$w = -\frac{\partial\varphi}{\partial j} = \frac{RT}{n_k F j} \frac{1}{1 - j/j_d}$$

В условиях, которые могут встретиться в полярографии $V \sim 5$ см/сек., $a \sim 0{,}05$ см. Примем далее $n_k = 2$ и обозначим через c_k концентрацию восстанавливающихся ионов, через c — полную концентрацию раствора. Из уравнения (1') находим для

$$j_d = \frac{1}{4\pi a^2} \bar{I} \sim 3 \cdot 10^3 c_k,$$

откуда

$$\frac{RT}{2F j_d} \sim \frac{4 \cdot 10^{-6}}{c_k}; \quad w \sim \frac{4 \cdot 10^{-6}}{c_k} \frac{j_d}{j} \frac{1}{1 - \frac{j}{j_d}}$$

и

$$\frac{a}{2\varkappa w} \sim 0{,}5 \cdot 10^2 \frac{c_k}{c} \frac{j}{j_d}\left(1 - \frac{j}{j_d}\right). \tag{5}$$

При этом мы подставили для $\varkappa$ значение $1{,}2 \cdot 10^2 c$. Из уравнения (5) видно, что величина $a/2\varkappa w$ падает с ростом j и приближением j к j_d, если только $j > \frac{1}{2} j_d$, т. е. $|\varphi| > |\varphi_{1/2}|$. Учитывая это обстоятельство и воспользовавшись уравнением (2), мы можем определить общий ход изменения скорости тангенциального движения капли ртутного электрода с поляризацией. При этом мы примем в первом приближении, что тангенциальное поле E растет пропорционально плотности тока j: $E = k' j/\varkappa$, где k' — постоянная величина, зависящая от геометрических условий (в дальнейшем мы еще вернемся к рассмотрению этого вопроса). Из уравнений (2), (3) и (5) находим

$$V = \frac{3}{2} \frac{a \frac{k''}{\varkappa} j\varepsilon}{(2\mu + 3\mu')\left[1 + k'' \frac{j}{j_d}\left(1 - \frac{j}{j_d}\right)\right] + \varepsilon^2/\varkappa}, \tag{6}$$

где k'' — постоянная, равная $0{,}5 \cdot 10^2\, c_k/c$. Из уравнения (6) следует, что скорость движения растет с величиной j. Согласно уравнению (5) при заметной концентрационной поляризации величина $a/2\varkappa w$ делается малой. Так, если $c_k/c = 0{,}1$, то $a/2\varkappa w = 0{,}5$ при $j/j_d = 0{,}9$. Поэтому при поля-

ризациях, заметно превышающих потенциал полуволны, уравнение (6) можно заменить более простым

$$V=\frac{3}{2}\,\frac{a\frac{k'}{\varkappa}j\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (6')$$

Из-за сложности геометрических условий формулы (6) и (6') могут иметь лишь полуколичественное значение, и числовые коэффициенты в них правильны лишь по порядку величины. Однако они могут быть использованы для объяснения некоторых закономерностей явления полярографических максимумов.

Рассмотрим прежде всего несколько подробнее изменение V с изменением потенциала капельного электрода, основываясь на уравнениях (3) и (2).

Зависимость V от потенциала катода определяется зависимостью величины $(\Delta\Phi)_0$ и φ_0, причем, согласно вышеприведенным соотношениям

$$(\Delta\Phi)_0=3a\frac{k'}{\varkappa}j\left[1+k''\frac{j}{j_d}\left(1-\frac{j}{j_d}\right)\right]^{-1},$$

$$V_0=\frac{3}{2}\,\frac{\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\left[1+k''\frac{j}{j_d}\left(1-\frac{j}{j_d}\right)\right]^{-1}}.$$

Величина $(\Delta\Phi)_0$, равная нулю в отсутствии тока, резко возрастает вместе с j, когда достигается значение потенциала, соответствующее началу электрохимической реакции и через электрод может проходить ток. Однако это возрастание $(\Delta\Phi)_0$ достигает некоторого предела, связанного с тем, что сила тока доходит до предельного значения j_d, зависящего от скорости подачи вещества к капельному электроду.

Дальнейшее изменение V определяется уже изменением φ_0, т. е. в основном величины ε. При этом нужно различать случаи положительного и отрицательного зарядов поверхности. В случае положительно заряженной поверхности увеличение катодной поляризации приводит к уменьшению ε. Если концентрационная поляризация достигает заметного значения при

$$\varepsilon>\varepsilon_{max},\ \text{где}\ \varepsilon_{max}=(2\mu+3\mu')^{1/2}\varkappa^{1/2}$$

(см. ч. I), уменьшение ε ведет к возрастанию φ_0 до тех пор, пока ε не сделается равным ε_{max}; при дальнейшем уменьшении ε, φ_0 падает до нуля (при $\varepsilon=0$). Для рассмотрения количественной зависимости V от поляризации удобно написать уравнение (6) в следующем виде

$$V=\frac{3}{2}\,\frac{a\frac{k'}{\varkappa}j_d\frac{j}{j_d}\left[1+k''\frac{j}{j_d}\left(1-\frac{j}{j_d}\right)\right]^{-1}\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}\frac{j}{j_d}\left[1+k''\frac{j}{j_d}\left(1-\frac{j}{j_d}\right)\right]^{-1}}. \qquad (6'')$$

Истолкование уравнения (6″) затрудняется тем обстоятельством, что согласно уравнению (1) величина j_d, входящая в правую часть уравнения (6″), в свою очередь, зависит от V. Примем сначала, что диффузионный ток, вызываемый тангенциальным движением поверхности, мал по сравнению с током, обусловленным какой-либо другой причиной, например радиальным ростом капли. Тогда в нулевом приближении $j_d=\text{const}$ и величину V для данного раствора можно выразить уравнением

$$V = \text{const}\,\frac{\dfrac{j}{j_d}\left[1 + k''\dfrac{j}{j_d}\left(1 - \dfrac{j}{j_d}\right)\right]^{-1}\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}\,\dfrac{j}{j_d}\left[1 + k''\dfrac{j}{j_d}\left(1 - \dfrac{j}{j_d}\right)\right]^{-1}}. \qquad (6''')$$

При $j \sim j_d$ уравнения (6″) и (6‴) переходят в

$$V = \text{const}\,\frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \dfrac{\varepsilon^2}{\varkappa}} = \text{const}\,2v_0, \qquad (6'''')$$

где

$$\text{const} = \frac{3}{2}\,a\,\frac{k'}{\varkappa}\,j_d.$$

В этих условиях изменение V с потенциалом определяется целиком изменением v_0. Характер зависимости V от потенциала катода ясен из рис. 1. Здесь сплошная кривая выражает зависимость V или v_0 от потенциала катода φ по уравнению (6⁗) для 0,01 N KCl, т. е. $\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$.

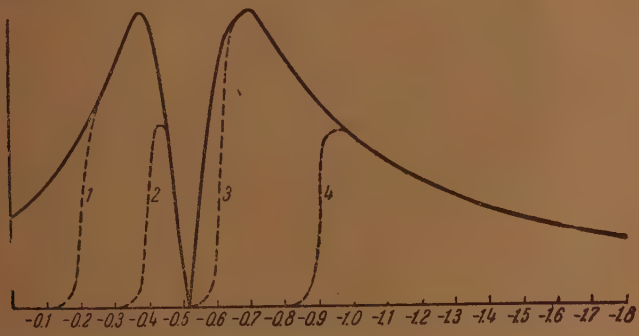


Рис. 1. Теоретическая зависимость скорости движения поверхности ртути от потенциала при прохождении тока для случая реакции восстановления двухвалентного катиона $c_k/c = 0{,}1$

Пунктирные кривые *1*, *2*, *3* и *4* соответствуют значениям потенциала полуволны, равным — 0,2, — 0,4, — 0,6 и — 0,9 V (относительно нормального, каломельного электрода). При наступлении концентрационной поляризации эти кривые асимптотически переходят в общую сплошную кривую, выраженную уравнением (6⁗). На рисунке значения скорости даны независимо от направления движения, которое меняется при переходе через нулевую точку заряда при $\varphi = -0{,}52$.

Значения ε взяты из измерений емкости ртутного электрода. Пунктирные кривые дают зависимость V от φ согласно уравнению (6″), причем величина k'' принималась равной 5, что соответствует $c_k/c = 0{,}1$, т. е. концентрации восстанавливающегося иона, равной 0,001 N, а величина $\frac{j}{j_d}$ находилась из уравнения (4) при $n_k = 2$. Различные пунктирные кривые соответствуют различному положению потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ относительно точки нуля заряда и точек, в которых $\varepsilon = \varepsilon_{max}$. Рассмотренному нами выше случаю соответствует пунктирная кривая *1*. После быстрого возрастания V, вызванного развитием электрохимического процесса, наступает медленное изменение V, зависящее уже от изменения ε с характерным максимумом при $\varepsilon = \varepsilon_{max}$. Если, однако, электрохимический процесс начинает развиваться настолько близко к точке нулевого заряда, что концентрационная поляризация при $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ еще не достигает своего предела, то весь ход изменения V с потенциалом катода выражается кривой *2* рис. 1. В этом случае влияние уменьшения ε начинает сказываться уже

в первом интервале, в котором величина $\frac{j}{j_d}$ еще продолжает расти. Так как потенциал, при котором $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ лежит довольно близко к точке нулевого заряда (в 0,01 N KCl, $\varepsilon_{max} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ кулон/см^2, что соответствует расстоянию в 0,14 V от электрокапиллярного нуля; в более разбавленных растворах это расстояние еще меньше), то кривая *1* должна соответствовать более распространенному случаю. Таким образом, при положительном заряде поверхности максимум скорости движения поверхности обычно должен лежать при потенциале, соответствующем ε_{max}, или еще ближе к точке нулевого заряда. В первом случае максимум скорости может лежать значительно катоднее потенциалов, соответствующих появлению концентрационной поляризации.

Для процессов, развивающихся при отрицательных зарядах поверхности также возможны два случая, которые соответствуют на рис. 1 кривым *3* и *4*. В случае процессов, при которых предельная величина тока достигается в непосредственной близости точки нулевого заряда, кривая зависимости V от φ приближается к предельной сплошной кривой до максимума скорости на отрицательной ветви (кривая *3*), и максимум скорости наступает уже после установления режима концентрационной поляризации. В случае отрицательно заряженной поверхности более обычной должна быть зависимость, выражаемая кривой *4*, при которой к моменту установления концентрационной поляризации потенциал электрода отрицательнее значения, соответствующего второму максимуму подвижности, и спадание скорости начинается сейчас же после появления заметной концентрационной поляризации.

Таким образом, даже при столь упрощенной модели мы приходим к некоторому различию между положительными и отрицательными полярографическими максимумами.

Согласно уравнению (1) все сказанное о скорости движения поверхности капли относится и к плотности предельного тока, который течет на капельный электрод. При обсуждении выводов из уравнения (6″) мы принимали, что размешивание, вызываемое тангенциальным движением, мало по сравнению с размешиванием, связанным с другими причинами, не зависящими от поляризации, и в первом приближении считали j_d постоянным. На основании вышесказанного очевидно, что при учете тангенциального движения в это допущение должна быть внесена поправка. При сделанных предположениях в следующем приближении можно написать

$$j_d = (j_d)_0 + \Delta j_d,$$

где Δj_d — изменение тока диффузии, вызванное дополнительным размешиванием, которое добавляется к основному току диффузии $(j_d)_0$. Подобным же образом можно положить $V_t = V_0 + \Delta V$, где V_t — суммарное значение скорости, а V_0 — составляющая ее, независящая от поляризации.

Величина ΔV определится соотношениями, приведенными выше для V. Согласно уравнению (1′)

$$j_d \sim D^{1/2} V_t^{1/2} a^{-1/2} n_k F c_k; \quad (j_d)_0 \sim D^{1/2} V_0^{1/2} a^{-1/2} n_k F c_k$$

и

$$\Delta j_d \sim D^{1/2} V_0^{-1/2} \Delta V a^{-1/2} n_k F c_k,$$

откуда, подставляя значение ΔV из уравнения (6‴), получаем

$$\Delta j_d \sim D^{1/2} V^{-1/2} a^{-1/2} n_k F c_k \cdot \frac{3}{2} a \frac{k'}{\varkappa} (j_d)_0 \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}} \sim$$

$$\sim D\frac{k'}{\varkappa}(n_kFc_k)^2\frac{\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (7')$$

Таким образом, в этих условиях величина Δj_d пропорциональна ΔV. Рассмотрим и другой предельный случай, когда диффузионный ток, связанный с размешиванием, не мал, а велик по сравнению с диффузионным током в отсутствие размешивания. Такое соотношение имеет место при возникновении полярографических максимумов на покоящемся ртутном электроде, но может выполняться и на капельном электроде. В этом случае величина V, входящая в уравнение (1), целиком определяется условиями поляризации. Полагая опять для простоты, что величина k'' мала или что $\frac{j}{j_d}\sim 1$, мы получаем, исключая из уравнения (6''') и (1) величину V,

$$j_d\sim D\frac{k'}{\varkappa}(n_kFc_k)^2\frac{\varepsilon}{2\mu+3\mu'+\frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}. \qquad (7'')$$

Таким образом, зависимость величины j_d от поляризации та же, что и зависимость величины V. При возрастании поляризации предельный ток достигает, следовательно, при некотором потенциале максимального значения и затем убывает. Последнее обстоятельство является достаточным условием для появления «полярографических» максимумов на кривой ток—напряжение. Действительно—предположим, что зависимость силы тока I от потенциала электрода выражается, согласно вышесказанному, кривой, аналогичной нижней кривой рис. 2. Верхние кривые выражают зависимость напряжения E_0, наложенного на ячейку от той же переменной т. е. потенциала электрода:

$$E_0=-\varphi+IW,$$

где W — сопротивление цепи, причем для сохранения одинакового масштаба на оси ординат дана величина $\frac{E_0}{W}$, равная $I-\frac{\varphi}{W}$. При не слишком малых значениях W зависимость E_0 от φ выразится кривой типа кривой II на рис. 2, при меньших W зависимость E_0 от φ имеет форму, подобную выраженной кривой III. Рассмотрим сначала случай кривой III. При увеличении наложенного напряжения величина E_0 растет по кривой I, пока не будет достигнуто значение φ, соответствующее максимуму на этой кривой, после чего I начинает убывать. Таким образом, на кривой ток—напряжение получается плавный максимум, как и на кривой ток—потенциал. Если E_0, φ зависимость соответствует кривой II, то при возрастании напряжения до значения, соответствующего максимуму кривой II, дальнейшее непрерывное увеличение E_0 возможно только путем скачкообразного изменения величины φ и перехода на вторую восходящую ветвь кривой II, что должно сопровождаться скачкообразным падением величины I со значения, соответствующего точке A, до значения, соответствующего точке B. На кривой ток—напряжение в этом случае получается заостренный максимум, как это и наблюдается на полярографических кривых разбавленных растворов; такая кривая, соответствующая $\frac{E_0}{W}$, φ кривой II, изображена на рис. 3. Легко убедиться также, что при изменении поляризации в обратную сторону возвращение к высоким значениям тока произойдет только в минимуме кривой II (рис. 2), так что на $\frac{E_0}{W}$, φ кривой получается петля.

Таким образом, зависимость величины V от φ, требуемая теорией, приводит к появлению максимумов на кривых ток—напряжение. Однако зависимость эта, повидимому, недостаточна для объяснения всех явлений, сопровождающих возникновение этих максимумов, что особенно ясно выступает в случае отрицательного заряда поверхности. Действительно, как показывают численные расчеты, если ε не слишком близко к нулю, т. е. если мы не находимся в непосредственной близости к точке нулевого заряда, величина φ_0 изменяется с потенциалом сравнительно медленно. В достаточно разбавленных растворах абсолютное значение ε_{max} мало и соответ-

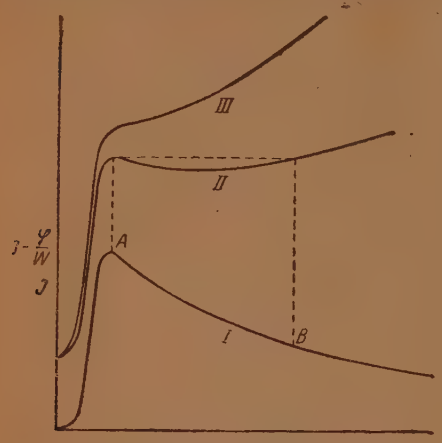


Рис. 2. Зависимость между плотностью тока, наложенным напряжением и потенциалом жидкого катода.

Кривая I — плотность тока, кривая II — наложенное напряжение $\frac{E_0}{W} = I - \frac{\varphi}{W}$, кривая III— то же при меньшем значении W. Положение кривых II и III по оси ординат произвольно, так как зависит от выбора анода ячейки

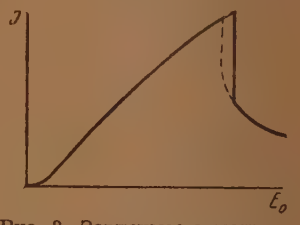


Рис. 3. Зависимость между плотностью тока и наложенным напряжением. Сплошная кривая — прямой ход, пунктирная — обратный

ствующий потенциал лежит близко к потенциалу электрокапиллярного нуля (в пределах 0,1 V). Иначе говоря, в разбавленных растворах при поляризации положительно заряженной поверхности скорость движения должна возрастать почти до достижения нуля заряда и затем резко падать, когда заряд поверхности проходит через нулевое значение.* Несколько иначе, казалось бы, должно обстоять

* Из уравнений (7) и (7′) следует, так как $\varepsilon_{max} = (2\mu + 3\mu')^{4/3}\varkappa^{1/2}$, что величина плотности тока в полярографическом максимуме в случае положительно заряженной поверхности должна быть равна

$$(j_d)_{max} \sim k' D\varkappa^{-1/3}(2\mu + 3\mu')^{1/3}(n_k F c_k)^2. \qquad (8)$$

Вследствие ряда упрощений, сделанных при его выводе, уравнение (8) носит только приближенный характер. Имеющиеся в литературе данные о влиянии состава раствора на силу тока в полярографическом максимуме не могут быть использованы для его проверки, так как они частично относятся к покоящимся катодам со сравнительно большой поверхностью, к которым неприменимо допущение о малой величине разностей потенциалов между различными точками электрода, частично же (в случае капельных электродов) основаны на измерениях, которые проводились не при постоянном потенциале электрода, а при постоянном наложенном напряжении. В процессе роста капли в случае плохо проводящего раствора омическое падение в растворе существенно меняется [как следует из уравнения (8), омическое падение пропорционально радиусу капли], и это приводит к значительным и менениям потенциала электрода при постоянном наложенном напряжении. А именно, в начальный период образования капли, пока a мало, омическое падение в растворе также мало, и, следовательно, поляризация самого электрода более значительна. Такие изменения потенциала при росте капли могут привести к переходу электрода к потенциалам, соответствующим отсутствию тангенциальных движений, и играют, вероятно, существенную роль при обычных наблюдениях над полярографическими максимумами в очень разбавленных растворах электролитов. Колебания потенциала выступают еще сильнее при включении в цепь значительного внешнего сопротивления (о последнем случае см. также Иофа, Лосев и Третьяков [3] и Брдичка [7]).

дело при поляризации отрицательно заряженной поверхности. В этом случае убывание абсолютного значения ε при возрастании поляризации происходит медленно, а, следовательно, и величина v_0 лишь медленно изменяется с поляризацией. Между тем, как показывает опыт, в случае отрицательного заряда поверхности при прохождении через полярографический максимум при сравнительно небольшом изменении потенциала наступает практически полное прекращение движения поверхности, и величина тока падает до значения, определяемого нормальным процессом диффузии к радиально растущей капле. Подобным же образом электрохимические процессы, которые приводят к появлению полярографического максимума на положительной ветви электрокапиллярной кривой, никогда не дают второго максимума на отрицательной ветви, хотя согласно уравнению (7') это было бы вполне возможно. Отсюда вытекает, что для построения полной теории полярографических максимумов нельзя ограничиться рассмотрением множителя v_0 в уравнении (3) и что существенное значение должен иметь также множитель $(\Delta\Phi)_0$. Легко показать, что характер изменения последней величины будет различен в зависимости от знака заряда поверхности ртути. На это обстоятельство было впервые указано в работе Иофа, Лосева и Третьякова [3]. Упомянутое различие заключается в следующем: при определении разности потенциалов между различными точками электрода обычно принимают во внимание лишь различие в путях тока. Если омическое сопротивление W на пути к какой-нибудь части электрода больше, то, естественно, плотность тока, а следовательно, и поляризация на этой части поверхности меньше. Однако, когда мы рассматриваем условия поляризации электрода в струе движущейся жидкости, нужно иметь в виду, что наряду с различием в омическом сопротивлении такое же значение для распределения изменения потенциала по поверхности имеют условия подачи восстанавливаемого вещества к различным точкам поверхности, от которых зависит величина, обозначенная нами через w, определяющая степень поляризуемости электрода. Если свежая струя раствора подается к какой-то части поверхности электрода, то величина w, а следовательно, и сдвиг потенциала при данной плотности тока здесь меньше. В тех частях поверхности, к которым раствор попадает, уже побывав на своем пути в соприкосновении с электродом, подача вещества вследствие потери скорости струи (а также обеднения раствора) замедлена, величина w, а следовательно, и сдвиг потенциала при равной плотности тока в этих частях электрода больше. В общем случае распределение тока по поверхности электрода и величина $(\Delta\Phi)_0$ зависят как от геометрии электрода, определяющей величину W, так и от характера движения жидкости. С этой точки зрения, поведение положительно и отрицательно заряженных поверхностей должно быть существенно различно, как это легко показать на примере капельного электрода. По геометрическим условиям в капельном электроде более легко поляризуемой частью является нижняя поверхность капли, так как верхняя часть ее, к тому же несколько более удаленная от анода (по данным Антвейлера последнее обстоятельство, впрочем, не играет существенной роли), экранируется капилляром, который затрудняет подвод тока ко ртути.

Рассмотрим теперь раздельно два случая.

Если поверхность ртути заряжена положительно, то более сильная поляризация нижней части поверхности вызывает относительное повышение пограничного натяжения; поверхность ртути и прилегающие слои раствора движутся вниз, как это показано на рис. 4,*а*. При этом свежая струя раствора приходит сначала в соприкосновение с верхней частью капли. Вследствие этого в верхней части капли величина w меньше, чем в нижней, и сдвиг потенциала, который и без того был бы меньше вследствие неблагоприятных геометрических условий, еще более уменьшается по сравнению со сдвигом потенциала в нижней части капли. Таким обра-

зом, эффекты, зависящие от различия в величинах W и w, в случае положительно заряженной капли складываются и взаимно усиливают друг друга. В случае отрицательно заряженной поверхности прохождение тока вызывает уменьшение пограничного натяжения, которое будет сильнее выражено в нижней части капли, и течение поверхности вместе с окружающим раствором направлено вверх (рис. 4,*b*). При этом подача свежего раствора происходит к нижней части капли, где величина w, следовательно, меньше, чем в верхней ее части. Поэтому более сильный ток, проходящий через нижнюю часть капли, вызывает относительно не столь большой сдвиг потенциала. Эффекты, зависящие от различия в величинах W и w в верхней и нижней частях капли, в этом случае не складываются, а вычитаются и взаимно ослабляют друг друга. Вследствие этого, при прочих равных условиях, интенсивность движения при отрицательных максимумах меньше, чем при положительных.

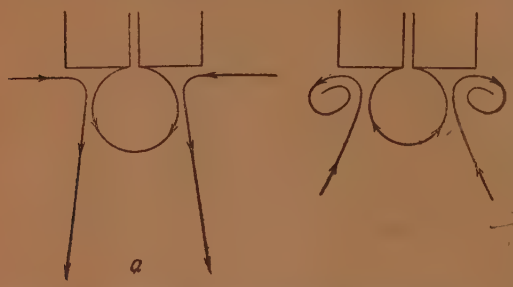


Рис. 4. Движение поверхности ртути и прилегающих слоев раствора вследствие неравномерности поляризации; *a* — положительно заряженная поверхность, *b* — отрицательно заряженная поверхность

Количественной теории этого явления до сих пор не удалось дать ввиду сложности геометрических и динамических условий у вытекающей из капилляра капли.

Мы вынуждены поэтому ограничиться лишь самой грубой схемой, которая может служить скорее дополнением к приведенным качественным рассуждениям, чем строгим количественным расчетом. Именно, мы рассмотрим в качестве модели неравномерно поляризованного капельного электрода совокупность двух участков некоторого электрода с различными путями тока и разной величиной предельного тока. Один из этих участков отвечает нижней части капли, другой — верхней ее части. Обозначим индексом *1* значения W, w, j и j_d, относящиеся к первому участку, индексом *2* значения, относящиеся ко второму участку электрода. Буквы без индексов обозначают средние значения тех же величин, ΔW, Δw, Δj и Δj_d разности $W_1 - W_2$, $w_1 - w_2$ и т. д., причем мы будем считать величины $\frac{\Delta W}{W}$, $\frac{\Delta w}{w}$, $\frac{\Delta j}{j}$ и $\frac{\Delta j_d}{j_d}$ малыми. Предположим сначала, что скачки потенциала у обоих участков электрода являются некоторой функцией отношений $\frac{j}{j_d}$, где j — ток, фактически текущий к соответствующему участку, т. е. $\varphi = f\left(\frac{j}{j_d}\right)$. Относительно вида этой функции мы не будем делать каких-либо конкретных предположений, но будем пока считать, что он одинаков на обоих участках электрода, так что $\varphi_1 = f\left(\frac{j_1}{j_{d_1}}\right)$ и $\varphi_2 = f\left(\frac{j_2}{j_{d_2}}\right)$, где φ_1 и φ_2 — скачки потенциала металл/раствор на обеих частях электрода.

Нашей задачей является вычисление разности потенциалов $(\Delta\Phi)_0$ между точками в растворе у участка *2* и участка *1* электрода. Согласно определениям

$$(\Delta\Phi)_0 = -(\varphi_2 - \varphi_1) = f\left(\frac{j_1}{j_{d_1}}\right) - f\left(\frac{j_2}{j_{d_2}}\right) = \frac{\partial f}{\partial j}\left(\frac{\Delta j}{j_d} - \frac{j\Delta j_d}{j_d^2}\right)$$

и так как

$$w = -\frac{1}{j_d}\frac{\partial f}{\partial j},$$

то

$$(\Delta\Phi)_0 = -w\left(\Delta j - \frac{j}{j_d}\Delta j_d\right). \tag{9}$$

Пусть между рассматриваемым электродом и некоторым вспомогательным неполяризуемым электродом приложена разность потенциалов E_0. Тогда очевидно:

$$E_0 = -W_1 j_1 + \varphi_1 = -W_1 j_1 + f\left(\frac{j_1}{j_{d_1}}\right), \tag{10}$$

$$E_0 = -W_2 j_2 + \varphi_2 = -W_2 j_2 + f\left(\frac{j_2}{j_{d_2}}\right). \tag{10'}$$

На основании уравнений (10) и (10') с точностью до малых величин первого порядка можно записать:

$$-\Delta W j - W\Delta j - w\left(\Delta j - \frac{j}{j_d}\right)\Delta j_d = 0,$$

откуда

$$\Delta j = \frac{-\Delta W + \frac{w}{j_d}\Delta j_d}{W + w} j,$$

и, следовательно, на основании уравнения (9) с тою же точностью

$$(\Delta\Phi)_0 = \frac{j_d \Delta W + W\Delta j_d}{j_d\left(1 + \frac{W}{w}\right)} j = \frac{W_1 j_{d_1} - W_2 j_{d_2}}{j_d\left(1 + \frac{W}{w}\right)} j. \tag{11}$$

Из уравнения (1) непосредственно видно, что величина и даже знак изменения скачка потенциала в двойном слое определяются наряду с изменением W также изменением j_d вдоль поверхности электрода. В том случае, если размешивание вызвано собственным движением поверхности электрода под действием неравномерной поляризации, это обстоятельство приводит к существенному различию между поведением поверхности ртути при ее положительном и отрицательном заряде, аналогично тем различиям, которые уже обсуждались в § 4, ч. I этого исследования. Действительно, предположим для определенности, что $W_1 < W_2$, т. е. что путь тока к участку *1* короче, чем к участку *2*. При таком допущении, участок *1* нашей модели соответствует нижней, легче поляризуемой части капельного электрода, участок *2*—его верхней части. В этом случае при $j_{d_1} = j_{d_2}$ $(\Delta\Phi)_0 < 0$ и, следовательно, $V < 0$, т. е. движение направлено от *2* к *1* (сверху вниз) при $\varepsilon > 0$ и от *1* к *2* (снизу вверх) при $\varepsilon < 0$. Если размешивание существенно зависит от электрокапиллярного движения электрода, то в первом случае свежая струя раствора поступает к части *2* электрода (верхней), и, следовательно, в этой части подвод вещества обеспечен лучше, т. е. в следующем приближении $j_{d_1} > j_{d_2}$. В результате, согласно уравнению (11), абсолютная величина $(\Delta\Phi)_0$, а следовательно и V возрастают по сравнению с теми значениями, которые они имели бы при $j_{d_1} = j_{d_2}$. Во втором случае свежий раствор поступает к участку *2*, т. е. к нижней части электрода, и, следовательно, $j_{d_1} > j_{d_2}$, что должно согласно уравнению (11) привести к уменьшению абсолютной величины $(\Delta\Phi)_0$ и V. При достаточно большом значении отношения $\frac{j_{d_1}}{j_{d_2}}$ величины $(\Delta\Phi)_0$, а следовательно, и V могут даже сделаться равными нулю или из-

менить свой знак на обратный по сравнению с тем, что было бы при $W_1 < W_2$ и $j_{d_1} = j_{d_2}$. В этом смысле можно сказать, что условия для возникновения электрокапиллярных движений и полярографических максимумов для отрицательно заряженной поверхности ртути менее благоприятны и во всяком случае сложнее, чем для положительно заряженной, так как существование их связано с выполнением дополнительного условия, согласно которому величина $\frac{j_{d_1}}{j_{d_2}}$ не должна превышать известных пределов.

Различие это в действительности идет еще дальше, чем это можно заключить из формулы (11). Влияние направления движения струи на распределение поляризации должно возрастать по мере увеличения силы тока, проходящего через каплю. Пока этот ток мал по сравнению с предельным током диффузии, существенного обеднения раствора в соприкосновении со ртутью не происходит, и концентрация в растворе, поступающем к верхней части капли, мало отличается от исходной. При наступлении значительной концентрационной поляризации раствор теряет почти все восстанавливающееся вещество при соприкосновении с поверхностью ртути, и к верхней части капли поступает уже в очень обедненном состоянии. Так как к тому же подача нового восстанавливающегося материала к верхней части капли по характеру распределения скоростей затруднена, то в этих условиях через верхнюю часть капли могут проходить лишь очень малые количества электричества, и даже сравнительно слабый ток вызовет большой сдвиг потенциала. Иначе говоря, поляризуемость верхней части капли по сравнению с нижней, по мере усиления концентрационной поляризации, в случае отрицательно заряженной поверхности должна возрастать.

Эти качественные соображения нашли свое подтверждение в общей теории конвективного переноса вещества к электроду, развитой в последнее время В. Левичем и Н. Мейманом на примере пластинки, обтекаемой струей жидкости. Именно расчеты Левича и Меймана подтвердили, что поляризация на отдаленных участках электрода по сравнению с начальными участками увеличивается по мере роста полного тока, текущего на электрод.

Таким образом, оказывается, что сделанное нами предположение об универсальном виде функции $f\left(\frac{j}{j_d}\right)$ в действительности не выполняется.

В этом случае из (11) можно заключить, что при известном соотношении между W_1 и W_2 различный ход изменения тока с поляризацией на разных участках электрода может приводить к тому, что величина $(\Delta\Phi)_0$ при отрицательно заряженной поверхности изменяется не монотонно, а проходит через максимум при возрастании концентрационной поляризации. Это, в свою очередь, приводит к значительно более быстрому убыванию скорости движения с поляризацией, чем это можно было бы ожидать на основании изменения одной лишь величины v_0.

Как неоднократно оговаривалось в изложенной работе, из-за сложности изучаемого явления все приведенные рассуждения имеют грубо приближенный характер, в частности неучет явлений, связанных с ростом капли, бесспорно приводит к тому, что кривые рис. 1—3 не могут претендовать на количественное воспроизведение закономерностей полярографических максимумов. Все же, как нам кажется, в данной работе впервые удалось показать, что рассмотрение условий поляризации при прохождении тока через жидкий металлический электрод при учете своеобразной гидродинамики этого процесса дает объяснение возникновению положительных и отрицательных полярографических максимумов, без того чтобы надо было прибегать к каким-либо дополнительным допущениям о природе адсорбционных сил, кинетике образования двойного слоя или роли посторонних электрохимических процессов, протекающих в растворе.

Выводы

Показано, что развитая ранее теория движения капли в электрическом поле, проходящего через раствор электролита тока, может быть применена к случаю движения капли, которая сама является электродом. Скорость движения капли зависит, с одной стороны, от падения потенциала в растворе, определяемого асимметрией условий поляризации, с другой стороны, от подвижности поверхности, являющейся, в свою очередь, функцией от величины заряда. Последняя по своей абсолютной величине проходит при определенных значениях положительного и отрицательного заряда через максимум, что должно привести к появлению максимумов и на кривой ток—напряжение. Величина падения потенциала в растворе зависит как от различия в длине путей тока, так и от различия в условиях подачи восстанавливаемого вещества к различным частям электрода. В том случае, когда размешивание определяется собственным движением электрода, последнее обстоятельство приводит к характерным отличиям между положительными и отрицательными полярографическими максимумами.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, I, Журн. физ. хим., **19**, 573, 1945; II, ibid., **21**, 953, 1947; Acta Phys. Chim., **20**, 769, 1945; II. ibid., **21**, 193, 1946; Левич Ш., Журн. физ, хим., **21**, 689 1947.
2. Фрумкин и Брунс, Acta Phys. Chim., I, 232, 1934.
3. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская, Журн. физ. хим., **13**, 786, 1939; Иофа и Фрумкин, ДАН СССР, **20**, 293, 1938; Иофа, Лосев и Третьяков, Журн. физ. хим., **19**, 358, 1945.
4. Antweiler., Z. Electrochem., **43**, 596, 1937; ibid. **44**, 719, 831, 888, 1938; Stackelberg. Antweiler u. Kieselbach, ibid., **44**, 663, 1938; Stackelberg, Z. Elektrochem., **45**, 466, 1939; Seidell, Z. angew. Chem., **48**, 463, 1935.
5. Левич, Журн. физ. хим. (в печати).
6. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
7. Brdicka, Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, **8**, 419, 1936.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ

М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич

Основная задача работы заключалась в изучении явления сорбции водяных паров активными углями в связи с их структурой. Для характеристики полученных образцов углей было предпринято исследование адсорбции паров некоторых органических веществ, которое приобрело в дальнейшем самостоятельный интерес.

В настоящем сообщении излагаются данные о получении и свойствах образцов активных углей с закономерно изменяющейся структурой и методике исследования, а также экспериментальные данные по адсорбции паров бензола и метилового спирта. Результаты исследования сорбции водяных паров на тех же образцах активных углей будут изложены во втором сообщении.

Экспериментальная часть

1. Для опытов применялись две серии активных углей из сахара, полученных путем прогрессирующего активирования сахарного кокса углекислым газом при температурах 850° С (серия В) и 1000° С (серия А). Образцы углей идентичны с описанными в нашей работе [1]. Техника приготовления и активирования образцов опубликованы одним из нас в 1930 г. [2]. В табл. 1 приведены условия активирования и обозначения полученных образцов углей.

Таблица 1

Обозначение угля	Температура активирования °С	Время активирования в часах	Расход активирующего газа в литрах	Обгар в %
В 1	850	4,0	16	3,7
В 2	850	8,0	32	5,7
В 3	850	16,0	64	11,3
В 4	850	23,25	93,1	19,4
В 5	850	36,0	144	41,4
В 6	850	48,0	192	62,5
А 5	1000	4,0	16	37,4
А 6	1000	8,0	32	57,9
А 8	1000	14,0	56	95,5

Для качественной оценки характера пористости полученных образцов углей была измерена адсорбция из водных растворов веществ с различными размерами молекул. Ориентация адсорбционных рядов одноосновных жирных кислот позволяет делать выводы о характере пористости для относительно мелкопористых углей. По адсорбции растворенных веществ с крупными частицами: метиленовой голубой (M = 373,8) и конго-рот с субмикроскопическими коллоидными частицами можно судить об изменении доступной для адсорбции поверхности угля, принадлежащей более крупным порам. На основании этих измерений легко расположить

угли в порядке возрастания удельной поверхности, отвечающей все более и более крупным порам.

Кроме перечисленных углей был получен и исследован высокодисперсный кристаллический препарат углерода из окиси углерода по Гофману [3]. Уголь образуется в результате термического разложения окиси углерода при 450° С над порошком восстановленного железа. Получается продукт, напоминающий высокодиспергированную сажу. Железо из угля отмывается при многократном кипячении с концентрированной соляной кислотой с последующим промыванием водой. По нашим измерениям по методу Брунауера, Эмметта и Теллера удельная поверхность угля составляет около 160 м²/г. Этот препарат угля мы условно обозначим СО.

Результаты опытов по измерению адсорбции растворенных веществ приведены в табл. 2. Детали измерений подробно изложены в нашей работе [1]. Величины адсорбции выражены: для органических кислот в миллимолях на грамм угля и для фенола, иода, метиленовой голубой и конго-рот в процентах по отношению к начальной концентрации ($a = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$).

Таблица 2

Величины адсорбции растворенных веществ

Растворенное вещество	Обозначение углей									
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	A5	A6	A8	CO
Уксусная к-та . .	0,242	0,440	0,620	0,882	0,713	0,725	0,653	0,768	0,633	—
Пропионовая к-та	0,175	0,430	1,00	1,11	1,08	1,19	1,08	1,02	1,06	—
Валериановая »	0,110	0,32	0,830	2,00	2,14	2,22	2,01	2,21	2,26	—
Гептиловая »	0,057	0,170	0,498	1,81	2,42	2,43	2,41	2,45	—	—
Иод	15,1	26,7	49,6	80,2	94,3	98,5	93,5	98,0	—	—
Фенол 10 мМ/л .	9,4	29,1	59,0	78,4	88,2	99,2	85,4	91,9	—	12,2
Метиленовая голубая	0,0	0,0	0,0	2,5	35,0	80,0	57,5	96,7	100	22,2
Конго-рот	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,0	0,0	30,0	100	41,3

Непродолжительное активирование сахарного кокса при 850° приводит к весьма мелкопористым углям. Для углей B1 и B2 наблюдается обращение ряда Траубе при адсорбции одноосновных органических кислот; смешанные ряды получены для углей B3 и B4 и только для образцов B5 и B6 при обгарах 40—60% адсорбция закономерно возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекулах кислот (ряд Траубе). Заметное развитие более крупных макропор связано с достижением более высокого обгара при активировании. Так, угли B1—B3 в заметной степени не адсорбируют метиленовой голубой с относительно большими молекулами, измеримая адсорбция наблюдается только для углей с обгарами в 50% и бо́льшими (после угля B5). Однако удельные поверхности для углей B5 и B6 для небольших молекул не отличаются существенно, и эти образцы адсорбируют почти одинаковые количества органических кислот, иода и фенола.

Образцы углей A5—A8 активированы при более высокой температуре. В этих условиях скорость взаимодействия между активирующим газом и углем резко повышена (времена активирования до равных обгаров меньше примерно в 10 раз). Все это создает благоприятные условия для развития более крупных макропор. Несмотря на то, что удельная поверхность углей A5—A8, имеющая значение для адсорбции веществ с небольшими молекулами, почти не отличается от поверхности более мелкопористых образцов B5 и B6, адсорбционная способность образцов с обгарами, превышающими 60% по красителям, несравнимо велика. Так, не приведенный в табл. 2 уголь A7 с обгаром около 80% адсорбирует 99,9% метиленовой

голубой и 99,1% конго-рот. Для практически предельно активированного угля А8 (обгар 95,5%) наблюдается полное обесцвечивание растворов красителей при условиях опыта.

Уголь из окиси углерода имеет удельную поверхность, примерно в 4—5 раз меньшую, чем для углей А6—А8. Поэтому он адсорбирует относительно мало фенола из водного раствора. Однако относительные

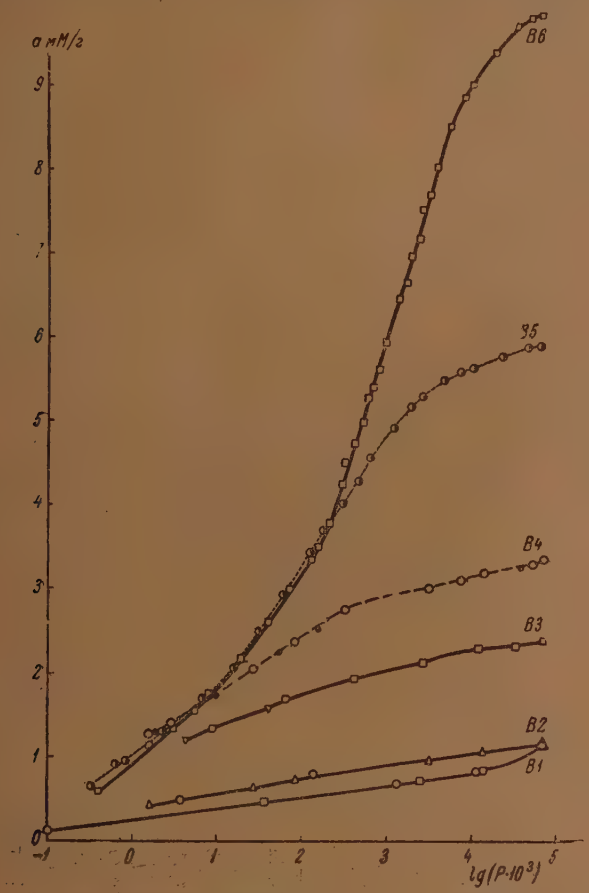


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С активными углями серии В

величины адсорбции красителей значительно выше для этого угля по сравнению с другими образцами. Следовательно, его поверхность еще более доступна для крупных частиц.

Таким образом, выбранные для исследования образцы углей образуют правильный ряд с закономерно возрастающим размером пор. Все они (за исключением угля СО) получены из одного и того же исходного материала при применении одного и того же метода активирования. Зольность углей исчезающе мала и для образцов с обгаром в 50% менее 0,005%. По этим причинам перечисленные угли представляют особый интерес для изучения сорбции парообразных веществ в связи со структурой адсорбентов.

2. Для исследования изотерм сорбции парообразных веществ применялся ранее описанный метод сорбционных весов в варианте Чмутова [1]. Отличие состояло только в том, что прибор имел две трубки с сорбцион-

ными весами. Поэтому одновременно определялись изотермы сорбции для двух образцов углей.

Предварительное эвакуирование углей производилось путем откачки трехступенчатым ртутным насосом при 450° С в течение 6 час. По завершении откачки ртуть обычно «прилипала» в капилляре манометра Мак-Леода. Исходные вещества для исследования — бензол, метиловый спирт и вода — представляли собою препараты высокой степени частоты.

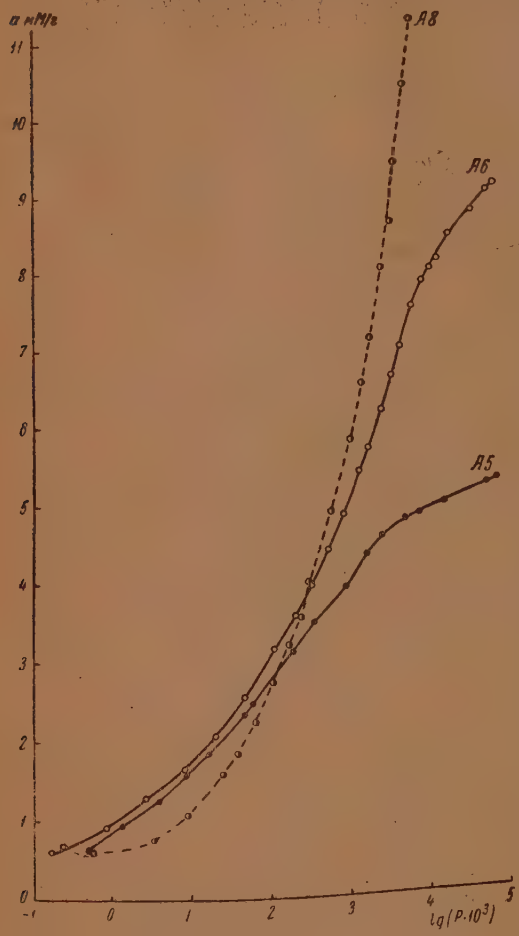


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С активными углями серии А

Сорбционное равновесие для органических паров в опытах сорбции устанавливалось за 10—20 мин. При десорбции это время возрастало до 30 мин. Опыты с водяными парами характеризовались чрезвычайно медленным установлением равновесия. При сорбции равновесие устанавливалось за время от 40 мин. до 6 час.; в случае десорбции часто требовалось еще более длительное проведение опыта для каждой точки изотермы. В результате общая длительность опыта по измерению изотермы сорбции водяных паров достигала 2—3 недель. На контроль установления сорбционного равновесия, в особенности при сорбции водяных паров, мы обращали особенное внимание. В случае органических паров критерием достижения равновесия являлись обратимость сорбционного процесса, т. е. полное совпадение ветвей сорбции и десорбции для каждой изотермы.

Все опыты в настоящем исследовании проводились при постоянной температуре 20±0,05° С.

Для всех образцов активных углей, перечисленных в табл. 1, с максимально возможными тщательностью и точностью измерены при 20° С изотермы сорбции паров бензола (пример аполярного вещества), метилового спирта (полярные молекулы, для которых дисперсионный и ориентационный эффект при взаимодействии играют сравнимую роль) и паров воды (полярные молекулы, для которых ориентационный эффект преобладает). Специальными опытами для органических паров на типичных образцах изучаемых углей мы доказали полную обратимость сорбционного равновесия, т. е. совпадение в пределах ошибок опыта ветвей адсорбции и десорбции изотерм. Для водяных паров тщательно измерялись как изотермы сорбции, так и изотермы десорбции. Каждый опыт повторялся не менее 2—3 раз с первоначальной или новой навеской.

Результаты опытов для органических паров представлены в виде изотерм в полулогарифмической шкале на рис. 1—4.

Опыты с парами органических веществ

1. В ранее выполненном исследовании адсорбции паров бензола и метилового спирта на аналогичных образцах активных углей из сахара мы показали хорошую применимость потенциальной теории адсорбции

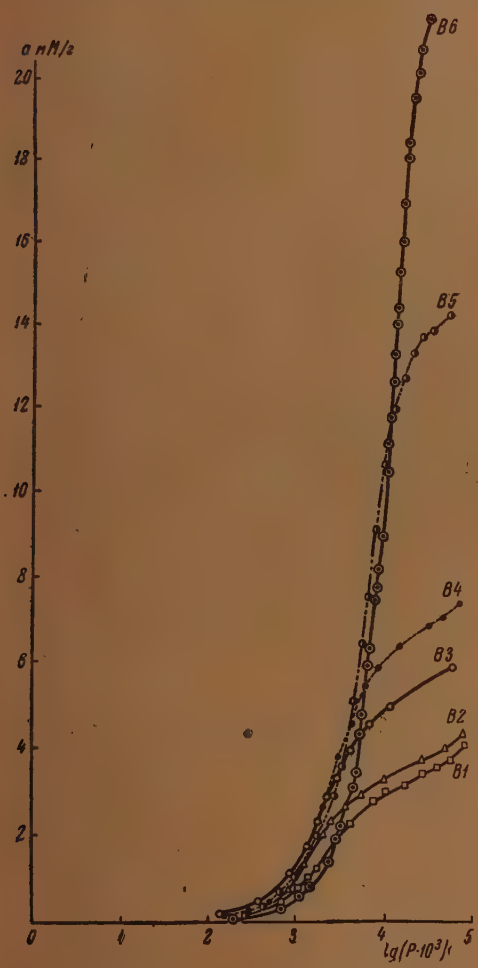


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° С активными углями серии В

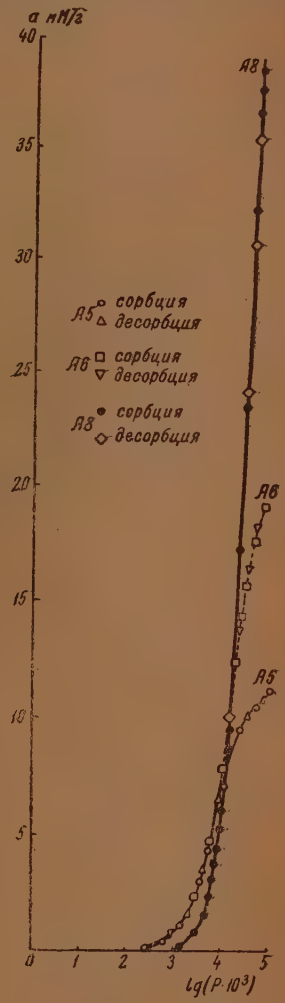


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20° С активными углями серии А

Поляни для описания опытых данных [1]. Согласно теории Поляни для широкой области относительных давлений до $p/p_s = 0{,}5—0{,}8$ сорбция паров сводится к физической адсорбции, т. е. к уплотнению молекул пара на поверхности активного угля, образованию сжатого слоя пара и конденсации пара в жидкую пленку. В мелких порах или щелях угля с размерами порядка молекулярных происходит наложение полей проти-

воположных стенок пор, и это приводит к возрастанию адсорбционных потенциалов в несколько раз [4].

Следовательно, в энергетическом отношении поверхность активных углей не является равноценной; наиболее активные участки соответствуют мелким порам. Согласно нашим представлениям, в области малых относительных давлений описанная схема уплотнения молекул пара и образование конденсированных пленок будет преимущественно осуществляться в подобных мелких порах угля. Таким образом, величины адсорбционных потенциалов тесно связаны со структурой активных углей.

Характеристическое уравнение в теории Поляни

$$\varepsilon = f(W) \tag{1}$$

выражает зависимость адсорбционного потенциала ε от объема конденсированной пленки W. Из теории дисперсионных сил следует, что силы взаимодействия между молекулами в конденсированной пленке не зависят от поля, создаваемого поверхностью адсорбента. Поэтому поверхности жидкой пленки соответствует нормальное значение упругости насыщенного пара при температуре опыта и поверхность пленки является эквипотенциальной, т. е. отвечает одинаковым значениям адсорбционных потенциалов. Таким образом, в характеристическом уравнении объемом конденсированной пленки W задается только определенная эквипотенциальная поверхность поля адсорбента и величина W выражает некоторый объем адсорбционного пространства.

По Дубинину и Радушкевичу структурные особенности каждого образца активного угля могут быть учтены уравнением распределения объема адсорбционного пространства W по адсорбционным потенциалам ε [5]. С этой точки зрения характеристическая кривая имеет смысл статистической кривой. Принимая гауссово распределение, мы получим уравнение (1) в виде:

$$W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}, \tag{2}$$

где W_0 — объем ожиженного пара при $\varepsilon = 0$ или при состоянии насыщения адсорбента. Подставляя в (2) выражения для объема W и адсорбционного потенциала ε:

$$W = a \cdot v, \tag{3}$$

где v — объем одного миллимоля жидкости, отвечающей рассматриваемому веществу при температуре опыта (величины адсорбции a выражены в миллимолях), и

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}, \tag{4}$$

получим уравнение изотермы адсорбции:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B\left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2}. \tag{5}$$

После логарифмирования уравнение (5) приводится к линейной форме

$$\lg a = \lg \frac{W}{v} - 0{,}43\, B \left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2, \tag{6}$$

если на оси абсцисс откладывать $\left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2$ и на оси ординат $\lg a$.

На рис. 5 приведены в линейной форме изотермы адсорбции паров бензола при 20° С для углей серии В.

За исключением области относительно высоких концентраций для угля В6, подлежащей особому обсуждению, экспериментальные точки изотерм адсорбции паров бензола для углей В1 — В5, чрезвычайно резко различающихся по суммарному объему пор и по величинам адсорбции, хорошо ложатся на прямые в интервале равновесных относительных

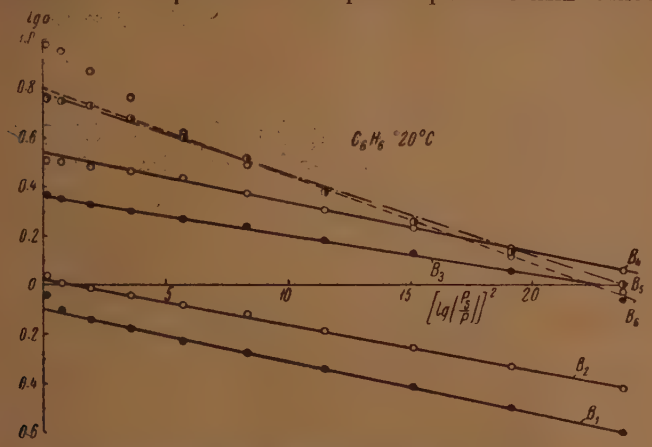


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С активными углями серии В в линейной форме по уравнению (6)

давлений от $4 \cdot 10^{-4}$ до 0,4. Следовательно, уравнение изотермы адсорбции (5) применимо для этих углей в весьма широкой области равновесных концентраций. До давления в 5 мм Hg точки изотермы адсорбции угля В6 также ложатся на прямую. Однако при более высоких давлениях наблюдаются систематические отклонения.

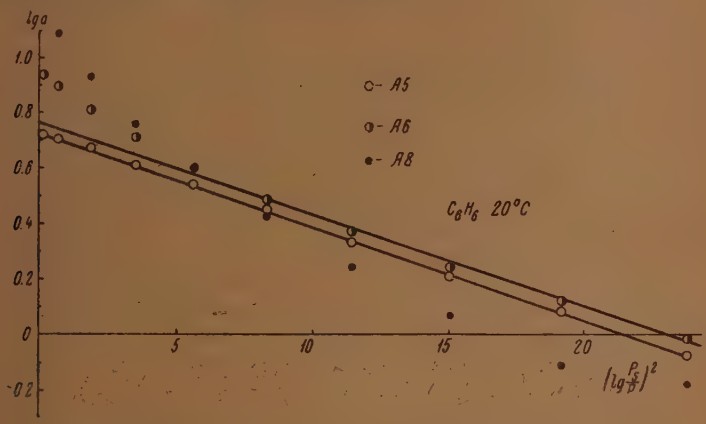


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С активными углями серии А в линейной форме по уравнению (6)

Обгар при активировании для этого угля превышает 60%. Повидимому, это приводит к преимущественному развитию относительно более крупных пор, и гауссово распределение, выражаемое уравнением (2), перестает быть справедливым. Этот вывод более ярко может быть прослежен на опытных данных для углей серии А и угля СО. Изотермы в линейной форме для углей серии А приведены на рис. 6. Уголь А5 имеет обгар около 40%, и для него точки изотермы во всем интервале относительных давлений удовлетворительно ложатся на прямую. Для угля А6 обгар достигает

60% и отклонения от прямолинейной зависимости аналогичны отмеченным для угля В6. Обгар угля А8 составляет 95%, и отмеченные отклонения выражены еще более резко.

Уголь СО, вероятно, не имеет в существенных количествах пор с размерами порядка молекулярных. Это образец крупнопористого угля с открытой поверхностью. Для этого угля вообще не наблюдается линейной зависимости в координатах $\lg a - \left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2$, т. е. распределение адсорбционного пространства W по адсорбционным потенциалам не выражается уравнением (2), учитывающим эффект повышения адсорбционных потенциалов в порах угля молекулярных размеров.

В табл. 3 приведены параметры уравнения изотермы адсорбции паров бензола (5) при 20° С. Молярный объем бензола при температуре опытов составляет 88,8 см³/M. Через W_s обозначены предельные сорбированные объемы бензола в жидком состоянии, найденные непосредственно из опытов.

Таблица 3

Параметры уравнения (5) для изученных углей Бензол 20° С

Уголь	B 100	W_0 см³/г	W_s см³/г
В1	5,07	0,070	0,101
В2	4,48	0,103	0,105
В3	3,72	0,202	0,207
В4	4,70	0,305	0,326
В5	7,66	0,530	0,519
В6	8,51	0,553	0,880
А5	7,16	0,474	0,480
А6	7,72	0,511	0,820
А8	13,3	0,810	—

Чем меньше значение B, тем круче поднимается изотерма в области относительно малых равновесных давлений. Таким образом, для угля В2 мы наблюдаем развитие в относительно наибольшем количестве пор с такими размерами, которые благоприятствуют этому эффекту. Несомненно, уголь В3 среди других углей будет обладать наибольшей относительной удерживающей способностью.

Парметр W_0 соответствует аффинному преобразованию изотермы, так как при одинаковых B величины адсорбции для равных относительных давлений прямо пропорциональны значениям W_0. Уголь, характеризующийся высокой активностью в области малых и средних концентраций парообразных веществ, должен при возможно большем значении W_0 иметь наименьшую величину параметра B.

Для образцов активных углей В6, А8 и А6 наблюдаются существенные расхождения между параметрами W_0 и предельно адсорбированными объемами W_s. Причины этих расхождений были обсуждены выше.

Аналогичные результаты получены для изотерм адсорбции метилового спирта. Мы не останавливаемся здесь на их обсуждении, так как вопрос о соответствии изотерм адсорбции различных парообразных веществ рассмотрен в работе Дубинина и Тимофеева [6].

2. Изотермы адсорбции паров бензола и метилового спирта на крупнопористом образце активного угля, приближающемся по своим свойствам к непористым адсорбентам, изображены на рис. 7 и 8. Изотермы имеют типичную S-образную форму, к которым обычно хорошо применима теория полимолекулярной адсорбции Брунауера, Эммета и Теллера [БЭТ] в форме простейшего уравнения для адсорбции в неограниченном пространстве [7]:

$$a = \frac{a_m c x}{(1-x)\,[1+(c-1)\,x]}, \tag{7}$$

где a_m — величина адсорбции, отвечающая мономолекулярному покрытию всей поверхности адсорбента:

$$c = e^{\frac{E_1 - E_l}{RT}}, \tag{8}$$

где E_1 — тепловой эффект адсорбции для первого монослоя (поверхность адсорбента предполагается однородной в энергетическом отношении), E_L — теплота конденсации пара в жидкость при плоской поверхности жидкости,

$$x = \frac{p}{p_s} \qquad (9)$$

— относительное давление пара.

Уравнение (7) применимо в интервале относительных давлений от 0,05 до 0,35.

Если $E_1 > E_L$, то $c > 1$, и мы имеем изотермы выпуклые в начальных участках. При $E_1 < E_L$ и $1 > c > 0$ изотерма вогнута по отношению к оси давлений во всем интервале концентраций.

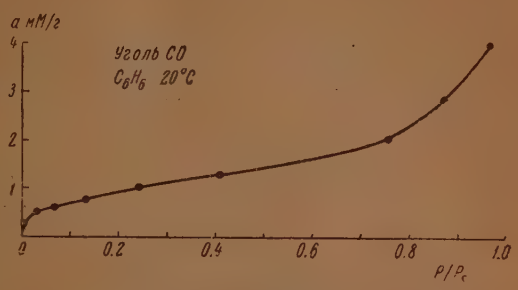


Рис. 7. Изотерма адсорбции паров бензола при 20° С углем СО

Уравнение (7) легко приводится к линейному виду:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{ca_m} + \frac{c-1}{ca_m} \cdot x. \qquad (10)$$

Откладывая на оси ординат величины $\frac{x}{a(1-x)}$ и на оси абсцисс относительные давления x, мы получаем прямую линию в том интервале относительных давлений, в котором применимо уравнение БЭТ. Если отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, равен b и угловой коэффициент прямой k, то

$$b = \frac{1}{ca_m}; \quad k = \frac{c-1}{ca_m}, \qquad (11)$$

откуда

$$a_m = \frac{1}{k+b}, \qquad (12)$$

$$c = \frac{k+b}{b}. \qquad (13)$$

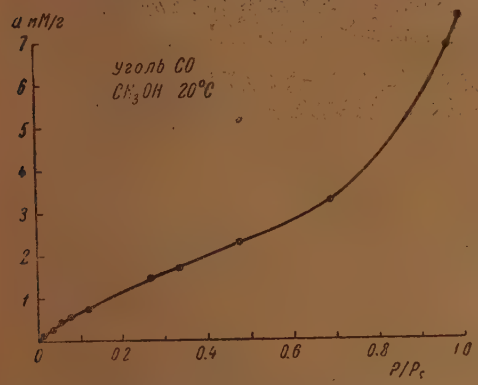


Рис. 8. Изотерма адсорбции паров метилового спирта при 20° С углем СО

Если известна площадь ω, занимаемая одной молекулой в сплошном мономолекулярном слое, то, зная a_m, легко вычислить удельную поверхность адсорбента.

По Эмметту и Бранауеру [8]:

$$\omega = 4 \cdot 0{,}866 \cdot \left(\frac{M}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot N \cdot \rho}\right)^{2/3} \text{см}^2, \qquad (14)$$

где M — молекулярный вес, N — число Авогадро и ρ — плотность вещества (обычно в жидком состоянии).

Выражение $\omega \cdot N \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4}$ дает площадь в кв. метрах, занимаемую 1 мМ вещества в сплошном мономолекулярном слое. Обозначим это произведение через Σ

$$\Sigma = 1 \cdot 10^{-7} \cdot \omega \cdot N \text{ м}^2/\text{мМ}. \qquad (15)$$

Произведение

$$s = a_m \cdot \Sigma \text{ м}^2/\text{г} \qquad (16)$$

непосредственно дает удельную поверхность адсорбента в квадратных метрах на грамм.

На рис. 9 изображены в линейной форме, согласно уравнению (10), изотермы адсорбции паров бензола и метилового спирта на угле СО. В среднем для интервала равновесных относительных давлений от 0,04 до 0,4 точки хорошо ложатся на прямые линии. Из графиков следует:

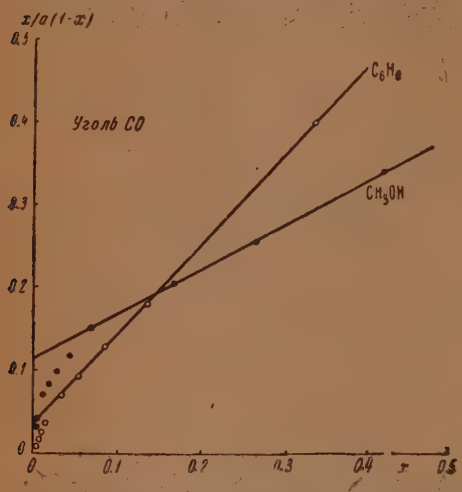


Рис. 9. Изотермы адсорбции паров бензола и метилового спирта на угле СО в линейной форме по уравнению БЭТ (10)

для бензола: $b = 3{,}70 \cdot 10^{-2}$ г/мМ; $k = 1{,}086$ г/мМ

или, согласно (12) и (13), $a_m = 0{,}891$ мМ/г; $c = 30{,}4$;

для метилового спирта $b = 0{,}115$ г/мМ; $k = 0{,}538$ г/мМ; $a_m = 1{,}530$ мМ/г; $c = 5{,}68$.

Исходя из плотностей в жидком состоянии при 20° С бензола $\rho = 0{,}878$ г/см³ и метилового спирта $\rho = 0{,}7915$ г/см³, находим по формулам (14) и (15): для бензола $\omega = 30{,}3 \cdot 10^{-16}$ см² и $\Sigma = 184$ м²/мМ,

для метилового спирта $\omega = 17{,}6 \cdot 10^{-16}$ см² и $\Sigma = 107$ м²/мМ.

Согласно (16), удельная поверхность угля СО выразится: по опытам с бензолом

$$s = 0{,}891 \cdot 184 = 164 \text{ м}^2/\text{г},$$

и по опытам с метиловым спиртом

$$s = 1{,}53 \cdot 107 = 164 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Буквальное совпадение является, несомненно, случайным, но во всяком случае удельная поверхность для угля СО близка к 164 м²/г.

Рис. 9 показывает, что теория БЭТ хорошо применима к углю СО. Этот вывод имеет принципиальное значение, так как из него следует, что неприменимость теории БЭТ к обычным относительно мелкопористым активным углям не связана со специфическими свойствами поверхности собственно кристаллитов углерода, а является следствием энергетической неоднородности этой поверхности, обязанной развитию мелких пор. Повышение адсорбционных потенциалов в порах, размеры которых сравнимы с молекулярными, и обусловливает эту энергетическую неоднородность поверхности для физической адсорбции. Следует предполагать, что для предельно активированных углей будут наблюдаться относительно меньшие отклонения от теории БЭТ. Это предположение в общем соответствует опытным данным.

В нашем исследовании образец угля СО будет играть важную роль в анализе результатов опытов, так как удельная поверхность этого угля известна с достаточно удовлетворительным приближением. Тимофеевым измерены изотермы адсорбции для ряда других парообразных веществ на угле

СО. Все они находятся в согласии с теорией БЭТ и приводят к близким значениям удельных поверхностей*.

3. Измеренные изотермы сорбции паров метилового спирта и бензола позволяют вычислить объемы микропор для всех образцов углей. По Киселеву [9] объемы адсорбированных паров метилового спирта в жидком состоянии при 20° С и равновесном относительном давлении $\frac{p}{p_s}=0{,}53$

$$v_{мп}=a\cdot v, \tag{17}$$

где $v_{мп}$ — объем одного миллимоля жидкого спирта при 20° С, выражают объемы микропор активных углей. Относительному давлению паров метилового спирта при 20° С $\frac{p}{p_s}=0{,}53$ является соответственным по теории капиллярной конденсации относительное давление паров бензола при 20° С $\frac{p}{p_s}=0{,}17$ (или p = 13,0 мм Hg; lg $(p\cdot 10')=4{,}10$). Поэтому по Дубинину и Завериной объем адсорбированного бензола при этих условиях, вычисленный по формуле (17), также выражает объем микропор активного угля.

В табл. 4 приведены вычисленные значения объемов микропор для всех образцов исследованных активных углей из сахара.

Таблица 4

Объемы микропор активных углей

Уголь	$v_{ми}$ см³/г по CH_3OH	$v_{ми}$ см³/г по C_6H_6	$v_{ми}$ см³г среднее
B1	0 14	0,07	—
B2	0,15	0,09	—
B3	0,23	0,20	0,22
B4	0,28	0,28	0,28
B5	0,55	0,50	0,52
B6	0,85	0,81	0,83
A5	0,42	0,45	0,43
A6	0,70	0,72	0,71
A8	1,13	1,11	1,12

Для углей B1 и B2 резкие расхождения объемов микропор обязаны эффекту ультрапористости, т. е. недоступности части мельчайших пор углей для более крупных молекул бензола [1]. Все остальные образцы углей характеризуются в общем достаточно близкими объемами микропор, вычисленными по опытам адсорбции различных парообразных веществ. Следует отметить весьма широкий интервал объемов микропор для исследуемых образцов активных углей.

Выводы

1. Проведены тщательные измерения изотерм сорбции и десорбции паров бензола и метилового спирта по методу сорбционных весов на эвакуированных образцах углей из сахара двух серий. Активные угли получены в результате прогрессирующего активирования беззольного сахарного кокса углекислым газом при температурах 850° и 1000° С и образуют ряды углей с закономерно изменяющимся характером пористости.

2. Дана оценка характера пористости углей по измерениям адсорбции растворенных веществ с различным размером частиц и паров бензола и метилового спирта.

3. Показано, что для адсорбции органических паров на активных углях из сахара применима потенциальная теория адсорбции. Теория развита в сторону рассмотрения характеристического уравнения как статистического, выражающего распределение объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. Применение по Дубинину

* Удельные поверхности угля СО по опытам Д. П. Тимофеева с четыреххлористым углеродом — 165 м /г, гексаном — 164 м²/г и хлороформом — 161 м²/г.

и Радушкевичу гауссова распределения привело к уравнению изотермы адсорбции, описывающему зависимость адсорбции от концентрации в широком интервале равновесных концентраций.

4. Для сравнительного изучения получен наиболее крупнопористый образец угля путем термического разложения окиси углерода. Этот уголь не имеет мелких пор и по своим свойствам приближается к непористым кристаллическим адсорбентам. Для адсорбции паров бензола и метилового спирта на этом угле хорошо применима полимолекулярная теория адсорбции Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ). Этот вывод имеет принципиальное значение, так как из него следует, что неприменимость теории БЭТ к обычным относительно мелкопористым активным углям не связана со специфическими свойствами поверхности собственно кристаллитов углерода, а является следствием энергетической неоднородности этой поверхности, обязанной развитию мелких пор.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. П. Бирюкову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин М. М. и Заверина Е. Д., Acta Phys. Chim., 4, 467, 1936.
2. Дубинин М. М., ЖФХО, 62, 1829, 1930.
3. Hofmann U., ZS. angew. Chem., 44, 841, 1931.
4. Polanyi M., Trans. Farad. Soc., 28, 316, 1932.
5. Дубинин М. М. и Радушкевич Л. В., ДАН СССР, 55, 331, 1947.
6. Дубинин М. М. и Тимофеев Д. П., ДАН СССР, 55, 141, 1947.
7. Brunauer S., Emmett P. a. Teller E., Journ. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
8. Emmett P. a. Brunauer S., Journ. Am. Chem. Soc., 59, 1553, 1937.
9. Киселев А. В., Древинг В. П. и Рунов А. Д., ДАН СССР, 46, 310, 1945.

СЖИМАЕМОСТЬ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Я. С. Казарновский и И. П. Сидоров

Наиболее точным методом определения сжимаемости газов при высоких давлениях является метод Мичельса [1]. Однако при температуре ниже —38 87 С° методика Мичельса неприменима вследствие замерзания ртути.

Бо́льшая часть измерений сжимаемости газов при высоких давлениях и низких температурах производилась по методу постоянного объема Бартлеттом [2] с сотрудниками. Этот метод дает точные результаты, однако является довольно трудоемким, так как при определении каждой точки на изотерме p — v необходимо выпускать газ из пьезометра для измерения его количества. Бенедикт [3] для определения сжимаемости азота при высоких давлениях и низких температурах применил свою методику.

Для определения сжимаемости водорода и 1 : 3 азотоводородной смеси мы несколько видоизменили методику Мичельса, что позволило распространить ее на температуры более низкие, чем температура замерзания ртути.

Методика измерений

Примененный нами пьезометр, в отличие от схемы Мичельса, состоял из верхней и нижней частей. Во избежание применения в нижней части пьезометра двустороннего давления, что вызывает увеличение габарита стального цилиндра, мы ее сделали металлической, а верхнюю — стеклянной.

Герметическое соединение металла со стеклом мы осуществили следующим образом: на нижнюю часть стеклянного капилляра (рис. 1) наплавляется стеклянный цилиндр A, диаметром 12 мм и высотой 8 мм. На верхнее основание цилиндра надевается кожаное кольцо B, поверх которого помещается обычная металлическая грундбукса C. На нижнем основании цилиндра под телесным углом, приблизительно в 30°, делается конусообразный выступ D высотой в 1 мм. С помощью шлифовального станка его основание остро оттачивается. Капилляр припаивается к стеклянному пьезометру. На верхнее основание металлического пьезометра E кладется свинцовая пластинка F толщиной в $1^1/_2$ мм, отверстие в которой совпадает с металлическим каналом. На свинцовую пластинку ставится стеклянный пьезометр G, и стальная гайка H давит на грундбуксу, заставляя остро отточенные края конусообразного выступа слегка врезываться в свинцовую пластинку. Подобное соединение металла со стеклом было с успехом испытано нами на перепад давления, равный 100 атм.

Примененный в данной работе стеклянный пьезометр значительно отличается от обычного пьезометра Мичельса. Ртуть J под давлением масла поступает через трубку K в стеклянные шарики и замыкает платиновые контакты; момент замыкания регистрируется скачком стрелки гальванометра; одновременно отмечается температура и давление. Газ по трубке L входит в металлический пьезометр. Трубка L и все шарики прокалиброваны по весу вытекающей из пьезометра ртути. Расхождения между повторными взвешиваниями не превышали двух миллиграммов.

Обычно в пьезометре Мичельса наименьшая точность калибровки относится к верхнему шарику, как к минимальному остаточному объему, но в данном случае процент ошибки при калибровке всех шариков и соединительной трубки меняется незначительно, так как остаточным объемом является металлический пьезометр. Калибровка стеклянного пьезометра производится в два приема: сначала до припайки резервуара M калибруются все шарики, включая часть трубки L от последнего шарика до ее наивысшего уровня, отмеченного тонкой полоской, вытравленной плавиковой кислотой на поверхности стекла. Затем после припайки резервуара M калибруется остальная часть трубки L, включающая конусообразный выступ D. С этой целью на цилиндр надевается специальный шлиф, через который отчетливо виден уровень вытекающей ртути. В отличие от обычного пьезометра Мичельса верхняя часть данного пьезометра представляет собой чашечку, частично заполненную ртутью. В последнюю погружается электроввод, осуществляя тем самым электросхему, лишенную какого бы то ни было

механического натяжения. Соединение второго провода на корпус достигается припайкой платиновой проволоки, впаянной в стеклянный резервуар M, к металлическому пьезометру. Рабочее пространство стеклянного пьезометра изменялось от образца к образцу, но составляло около 9 см³. Металлический пьезометр E состоит из двух частей. Цилиндр O имеет диаметр 5 мм и занимает объем 2,183 см³. Соединительная трубка P должна иметь, по возможности, наименьший диаметр. По техническим причинам оказалось возможным просверлить на глубину в 320 мм лишь отверстие диаметром в 3 мм. Для уменьшения вредного пространства трубки P мы вставили в нее на всем ее протяжении стержень из серебрянки диаметром 2,95 мм. При таком близком соприкосновении стержня и внутренней поверхности трубки в кольцеобразном пространстве создается повышенное сопротивление для газа. Для его уменьшения вдоль всего стержня была сделана неглубокая риска. Общий объем металлического пьезометра калибрировался по весу ртути. Расхождения между повторными взвешиваниями не превышали 3 мг. Для калибровки соединительной трубки P (в отсутствие стержня) ее концы закрывали металлическим шариком, установленным на стержне, нижний конец которого поддерживался гайкой, навинченной на внешнюю резьбу цилиндра O. Объем стержня, вставленного в трубку, вычислялся по его весу на аналитических весах и по его удельному весу, определявшимся точным пикнометром. Объем кольцевого пространства в соединительной трубке P составлял 0,145 см³.

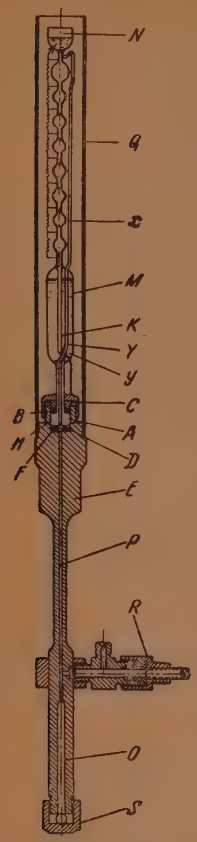


Рис. 1. Пьезометр для определения сжимаемости газов при высоких давлениях и низких температурах: A — стеклянный цилиндр, B — кожаное кольцо, C — грундбукса, D — конусообразный выступ, E — металлический пьезометр, F — свинцовая пластинка, G — стеклянный пьезометр, H — нажимная гайка, J — ртуть, K — стеклянная трубка, L — стеклянная трубка, M — стеклянный резервуар, N — чашечка со ртутью, O — нижний канал металлического пьезометра, P — верхний канал металлического пьезометра, Q — металлическая трубка, R — боковой вентиль, S — гайка

От опыта к опыту производилась повторная калибровка металлического пьезометра, но никаких изменений не было обнаружено. После соединения стекла с металлом весь пьезометр вставлялся в стальную колонку, причем для предотвращения поломки стеклянного пьезометра на него надевалась тонкостенная металлическая трубка Q, укрепленная на верхней части пьезометра E. Газ выпускался из пьезометра через вентиль R, установка которого на соединительной трубке P производилась следующим образом: с круглой внешней поверхности цилиндра срезывался на фрезерном станке сектор до образования плоской поверхности, достаточной для крепления на ней обычного штуцера. После установки штуцера через него просверливался миллиметровый канал до соединения с трехмиллиметровым каналом трубки P. Затем в штуцер ввинчивался вентиль с особой запорной шпилькой и уплотнение его достигалось без всяких прокладок непосредственно на корпус. При калибровке пьезометра полнота заполнения ртутью бокового канала проверялась открытием вентиля. Уплотнение отверстия на нижнем основании пьезометра производилось шариком и гайкой S.

Общая схема установки представлена на рис. 2. Верхняя колонка со стеклянным пьезометром поддерживалась при температуре 0° С. Лед и вода, находившиеся в термостате, перемешивались сжатым воздухом, и температура термостата измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,1° С. Нижний цилиндр был опущен в сосуд Дьюара, который заполнялся в зависимости от температуры эксперимента либо льдом с водой, либо смесью твердой углекислоты с ацетоном. Содержимое дьюара перемешивалось сжатым воздухом, причем в случае смеси углекислоты с ацетоном скорость пропускания воздуха влияла на абсолютное значение температуры, доводя ее при больших скоростях протока до —86,—87° С. При достаточном количестве твердой углекислоты в сосуде Дьюара температура колебалась лишь в пределах $\pm 0{,}05°$ С. Сама же температура измерялась с точностью $\pm 0{,}02°$ С с помощью платинового термометра по схеме, предложенной С. А. Ноздровским [4] для манганинового манометра. Платиновый термометр калибрировался по точкам плавления льда 0° С, четыреххлористого углерода — 22,85, хлористого бензола — 45,20, хлороформа — 63,45 и толуола — 95,14° С.

Проведение измерений

Определение сжимаемости газа состояло из следующих операций. Верхняя колонка с помощью пресса полностью заполнялась маслом; для удаления воздуха из

пьезометра последний несколько раз промывался исследуемым газом. Затем давление в пьезометре доводилось до определенного значения, которое вследствие большого остаточного объема после последнего контакта и намечаемого конечного давления около 2000 атм достигало 400—500 атм. При этом давлении в течение 30 мин. газ в каждом пьезометре принимал температуру соответствующего термостата. Производилось дальнейшее повышение давления, в результате чего ртуть, поднимаясь в стеклянном пьезометре, последовательно замыкала платиновые контакты. При включении каждого контакта отмечались температура и давление.

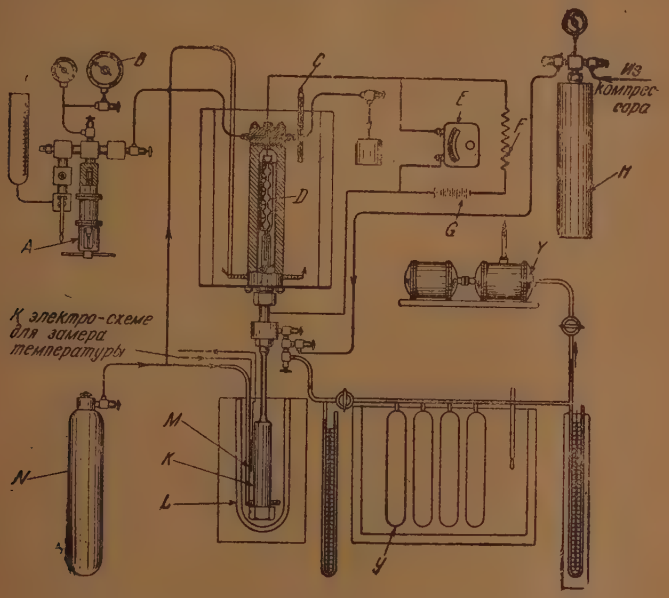


Рис. 2. Установка для измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и низких температурах:

A — пресс высокого давления, *B* — образцовый манометр, *C* — точный термометр, *D* — стеклянный пьезометр, *E* — милливольтметр, *F* — магазин сопротивлений, *G* — аккумулятор, *H* — сборник высокого давления, *J* — вакуум-насос, *Y* — стеклянный баллон, *K* — металлический пьезометр, *L* — дьюар, *M* — платиновый термометр, *N* — баллон со сжатым воздухом

Измерение давления производилось на трех «образцовых манометрах»: на 500, 1000 и 2000 кг/см² со шкалой на 300 делений. Эти манометры, находившиеся на трубопроводе, заполненном маслом, включались только в моменты замыкания платиновых контактов после предварительной выдержки 5—7 мин., необходимых для рассеивания теплоты сжатия газа. Ориентировочное же измерение давления при включении контакта производилось по обычному бурдоновскому манометру. Таким образом «образцовые манометры» были под нагрузкой 2—3 мин., т. е. находились у нас в таких же условиях, при которых ими пользуются в Институте метрологии для калибровки других манометров.

Если в процессе снятия изотермы данного газа мы проходим через давления, при которых его сжимаемость уже была измерена другими авторами, то можно вычислить количество сжатого газа. Ясно, что в конечные результаты войдут ошибки, допущенные этими авторами, которые, суммируясь с ошибками собственного эксперимента, соответственно снизят точность получаемых данных.

В наших опытах количество взятого газа измерялось выпуском его из пьезометра в эвакуированную стеклянную аппаратуру известного объема. Стеклянные сосуды находились в термостате, заполненном водой, температура которой измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,1° С. Количество исходного газа рассчитывалось по изменению давления в этих сосудах, которое отмечалось ртутным манометром. Выпуск газа из пьезометра производился через боковой вентиль, причем уровень ртути в пьезометре поддерживался на определенном контакте за счет выпуска масла из верхней колонки. Эта операция требует большого внимания, так как повышенная скорость выходящего газа может вызвать разрыв столба ртути в стеклянном капилляре, приводящий к прекращению тока в электроцепи. В обычном пьезометре Мичельса выпуск газа затруднен тем, что металлическая трубка, предназначенная для заполнения пьезометра сжатым газом, после его дальнейшего сжатия заполняется ртутью, затруд-

няющей плавный выпуск газа; в данном же случае металлический пьезометр не содержит ртути, так что плавному выпуску газа ничто не препятствует. Остальные же операции протекают крайне просто и при налаженной установке процесс снятия изотермы проходит довольно быстро. Замер двенадцати точек требует 2 часа.

Результаты эксперимента

Сжимаемость газа в кольцеобразном пространстве соединительной трубки C, вследствие его небольшой величины, мы отнесли к средней температуре обоих термостатов. Значения $p - v$ при этой температуре могут быть получены с точностью, вполне удовлетворяющей нашу методику экстраполяцией данных при более высоких температурах. Вычисление же по данному методу значений молярных объемов при температуре нижнего термостата требует предварительного определения сжимаемости газа при неизменной температуре верхнего термостата. Вычисление молярных объемов газа при низких температурах и высоких давлениях производится следующим образом: определив выпуском газа в стеклянную колюмометрическую установку его количество в молях, взятое для эксперимента, вычитают из него число молей, заключенных в соединительной трубке и в стеклянном пьезомерте. Ясно, что вычитаемые значения относятся к измеряемому давлению и находятся по заранее определенным сжимаемостям газа на основании известных объемов соединительной трубки и части стеклянного пьезометра, свободной от ртути.

Для получения значения молярного объема при данных p и T объем цилиндра делится на заключенное в нем число молей газа.

Определение степени точности нашей методики мы произвели по измерению сжимаемости водорода. Сжимаемость этого газа измерялась многими исследователями. Деминг и Шуп [5] в своей работе по вычислению термодинамических свойств водорода обработали многочисленные данные различных авторов, пользуясь в основном при высоких давлениях значениями $p - v - T$ Бартлетта и его сотрудников [2], охватывающими область температур от —70 до 300° С до давления 1000 атм. После опубликования статьи Деминга и Шуп появились работы Тауненда и Бетта [6] и Мичельса с сотрудниками [7]. Тауненд и Бетт измерили сжимаемость для двух изотерм 0 и 25° С до давления 600 атм, результаты же Мичельса охватывают температурную область 0 — 100° С, достигая при 25° С давления 1186 атм. При более высоких давлениях имеются данные Амага [8], достигающие 3000 атм. Однако они не вошли в обработку Деминг и Шуп, повидимому, по той причине, что в ряде точек отличаются от значений $p - v - T$ других авторов в пределах одного процента. В связи с этим приобретает интерес измерение сжимаемости водорода при давлениях выше 1000 атм.

Для опытов мы пользовались электролитическим водородом со степенью чистоты 99,8%. Водород перед поступлением в сборник высокого давления сжимался компрессором и проходил после маслоотделителя очистку высокого давления, состоящую из ряда колонок, заполненных активированным углем и смесью силикагеля с хлористым кальцием. Далее водород очищался от кислорода на нагретой до 340° С красной медью под давлением 300 атм и для удаления образовавшейся воды проходил через плавленую щелочь, после чего поступал в сборник и компримировался в нем ртутной поджимкой до давления 800 атм. Сжимаемость водорода была измерена нами при двух температурах 0° и —84,9° С. Нулевую изотерму мы определили в интервале давлений от 289 до 1805 атм, а изотерму при —84,9° С в области давлений 200—1160 атм.

Значения $p - v$, измеренные Мичельсом и нами, были пересчитаны для сравнения с данными других авторов на целые числа давлений.

В табл. 1 приведены значения молярных объемов водорода при 0° С, определенных различными авторами, а на рис. 3 представлен график pv против p.

Таблица 1

Сжимаемость водорода при 0° С

P (атм.)	v см³/моль				
	Данные авторов	Данные Мичельса	Данные Бартлетта	Данные Тауненда и Бетта	Данные Амага
300	90,17	90,03	90,06	89,90	90,40
400	71,70	71,55	71,64	71,38	71,95
500	60,52	60,50	60,58	60,33	60,82
600	53,13	53,12	53,18	53,02	53,48
700	47,91	47,90	47,89	—	48,18
800	43,90	43,93	43,92	—	44,21
900	40,91	40,77	40,83	—	41,09
1000	38,42	38,32	38,37	—	38,64
1090	36,60	36,42	36,49*	—	—
1100	36,43	—	36,29*	—	36,72
1200	34,72	—	34,57*	—	34,93
1300	33,23	—	—	—	33,43
1400	31,93	—	—	—	32,12
1500	30,77	—	—	—	30,95
1600	29,77	—	—	—	29,92
1700	28,88	—	—	—	29,03
1800	28,11	—	—	—	28,21

* Значения молярных объемов при давлениях 1000, 1100, 1200 атм получены Деминтом и Шуп экстраполяцией данных Бартлетта.

Как видно из табл. 1, полученные нами значения молярных объемов водорода до давления 1000 атм хорошо согласуются с данными Мичельса и Бартлетта. Выше 1000 атм совпадение становится несколько хуже. При давлении 1090 атм расхождение с результатом Мичельса достигает почти 0,5%, а с данными Деминга и Шуп при 1100 и 1200 атм 0,4%. Сжимаемость водорода, измеренная Амага, во всем интервале давлений меньше полученной другими авторами. Расхождения с результатами Мичельса и Бартлетта достигают при 1000 атм 0,80%, а с нашими данными при давлениях выше 1000 атм — от 0,8 до 0,4%. Таким образом, можно считать, что значения молярных объемов водорода, полученные Амага при 0°С и давлениях выше 1000 атм, так же как и при более низких давлениях, являются завышенными.

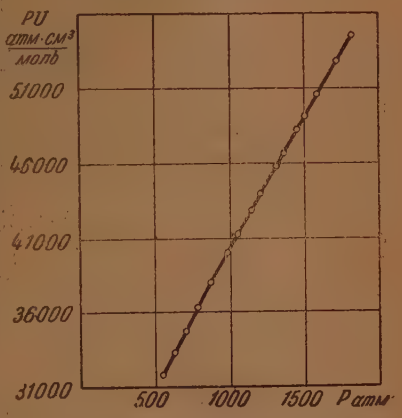


Рис. 3. Значения pv в атм см³/моль для водорода при 0° С

Наиболее низкая температура, при которой была определена сжимаемость водорода при высоких давлениях, достигает —70° С. При этой температуре Бартлетт с сотрудниками измерили p — v водорода до 1000 атм. Деминг и Шуп экстраполировали эти значения до —75° С и давления 1200 атм. Наши результаты относятся к несколько более низкой температуре — 84,9° С для интервала давлений 200—1160 атм. Сопоставление можно сделать только с экстраполированными данными Бартлетта. Основываясь на изменении молярного объема с температурой при постоянном давлении, можно полагать, что максимальная ошибка экстраполяции не превысит 0,3%. В табл. 2 приведены измеренные нами значения молярных объемов водорода при —84,9° С. Третий столбик содержит результаты

экстраполяции по данным Деминга и Шуп. Как видно из табл. 2, в интервале давления от 200 до 700 атм имеет место хорошее совпадение. При 800 атм и выше это совпадение несколько ухудшается. Расхождения достигают 0,6%.

Таблица 2

Сжимаемость водорода при температуре —84,9° С

p (атм.)	v см³/моль (данные авторов)	v см³/моль (данные Деминг и Шуп (экстрапол.)
200	90,30	90,23
300	65,47	65,33
400	53,15	53,06
500	45,76	45,74
600	40,90	40,90
700	37,46	37,41
800	34,95	34,74
900	32,93	32,73
1000	31,30	31,10
1100	29,96	—
1160	29,31	—

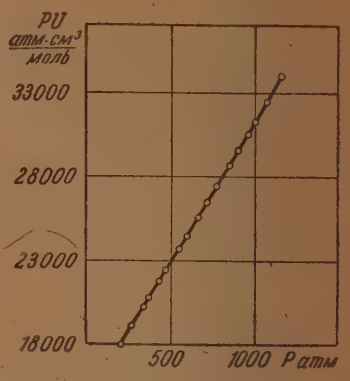


Рис. 4. Значения pv в атм см³/моль для водорода при 84,9° С

Экстраполированные значения молярных объемов при 1100 и 1160 атм. мы не приводим, так как они явились бы результатом экстраполяции как по температуре, так и по давлению. Несколько меньшая точность наших данных при температуре —84,9° С по сравнению с результатами, полученными при 0°С, объясняется, повидимому, наличием небольшого температурного градиента в цилиндре B, вызванного тем, что из-за ограниченных размеров дьюара охлаждающая смесь превышала верхний уровень цилиндра B на 40—50 мм. Пересчет на целые числа давлений производился по графику pv против p. Экспериментальные значения хорошо укладывались на плавную кривую (рис. 4). За пределы ее вышли лишь две точки с погрешностью 0,25% по объему. Причина выпадения этих точек вызвана случайными ошибками опыта, так как наличие температурного градиента должно сопровождаться систематической ошибкой эксперимента.

Определение значений $p - v - T$ для газовых смесей при давлениях выше 1000 атм ограничивается лишь экспериментальными данными Амага [8] для воздуха и одного из нас [9] по азотоводородоаммиачным и метаноаммиачным смесям. А между тем эти данные представляют большой интерес для проверки точности тех или иных уравнений состояния. В связи с этим мы измерили на нашей установке сжимаемость 1 : 3 азотоводородной смеси. Значение $p - v - T$ для последней были ранее определены Бартлеттом с сотрудниками [2], а также Вибе и Гедди [10], которые измерили сжимаемость азотоводородных смесей четырех составов в несколько более узком температурном интервале от 0 до 300° С до давления 1000 атм. Примененная ими методика отличалась от методики Бартлетта только способом измерения количества газа, который собирался не над водой, как у Бартлетта, а над ртутью. Методически это проще, так как Вибе и Гедди были избавлены от необходимости предварительного насыщения жидкости газом.

В наших опытах 1 : 3 азотоводородная смесь получалась разложением аммиака над железоаммиачным катализатором в электропечи при 600° С. Продукты разложения проходили очистку, состоящую из промывалок с серной кислотой для улавливания оставшегося аммиака и плюмбита натрия для удаления могущей присутствовать в жидком аммиаке органической серы.

Далее азотоводородная смесь поступала с газгольдер, сжималась затем компрессором до 500 атм, после чего проходила такую же очистку высокого давления, как и в случае водорода. Сжимаемость 1 : 3 азотоводородной смеси была измерена нами при 0° С в интервале давлений от 550 до 1820 атм. В табл. 3 приведены значения $p - v$ при 0° С, измеренные

Таблица 3

Сжимаемость 1 : 3 азотоводородной смеси при 0° С

p (атм.)	v см³/моль (данные авторов)	v см³/моль (данные Бартлетта)	v см³/моль (данные Вибе и Гедди)
550	57,82	57,78	57,70
600	54,60	54,51	54,48
700	49,54	49,63	49,68
800	45,75	45,80	45,68
900	42 78	42,83	42,77
1000	40,36	40,42	40,42
1100	38,34	—	—
1200	36,62	—	—
1300	35,14	—	—
1400	33,85	—	—
1500	32,71	—	—
1600	31,71	—	—
1700	30,84	—	—
1800	30,10	—	—
1820	29,96	—	—

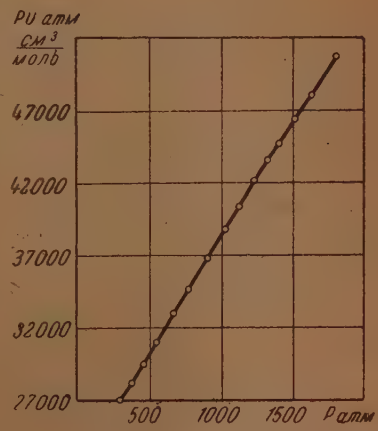


Рис. 5. Значения pv в атм см³/моль для 1 : 3 азотоводородной смеси при 0° С

Бартлеттом с сотрудниками, Вибе и Гедди и нами. Как видно из табл. 3, наши значения $p - v$ 1 : 3 азотоводородной смеси очень хорошо совпали с данными Бартлетта и Вибе и Гедди. Максимальные расхождения по объему соответственно равны 0,18 и 0,22%. На рис. 5 приведен график pv против p для этой смеси. Все экспериментальные точки прекрасно легли на плавную кривую, так что сглаживание по кривой при пересчете на целочисленные значения давлений почти не изменило результатов эксперимента.

Сжимаемость 1 : 3 азотоводородной смеси, определенная Бартлеттом с сотрудниками в области температур от —70 до 300° С до давления 1000 атм, была рассчитана Кричевским и одним из нас по уравнению состояния Кричевского — Казарновского [11], которое применительно к 1 : 3 азотоводородной смеси имеет вид

$$p = 0{,}25\, p^0_{N_2} + 0{,}75\, p^0_{H_2} + 0495\,(p^0_{H_2} - p^0_{N_2})$$

При 0° С в интервале давлений от 46 до 976 атм средняя ошибка составила 0,74%. Таким образом, это уравнение состояния до 1000 атм довольно точно воспроизводит значение сжимаемости 1 : 3 азотоводородной смеси. Но при дальнейшем росте давления, как показали наши вычисления, расхождения между вычисленными и экспериментальными данными возрастают, составляя при 1200 атм 3,3%, а при 1300 атм — уже 5,5%. При этих давлениях сжимаемость азота, примерно, в два раза меньше сжимаемости водорода, так что проверка уравнения состояния при этих условиях является весьма жестким испытанием.

Оценка ошибок

Степень точности полученных нами экспериментальных данных по сжимаемости водорода и 1 : 3 азотоводородной смеси зависит от точности измерения давления, объема, температуры и количества газа. Как уже

было указано выше, давление измерялось пружинными «образцовыми манометрами» с точностью 0,30%.

Измерения, проводимые при 0° С, не сопровождались колебаниями температуры, температурный же перепад в соединительной трубке *С*, поскольку она сверху и снизу граничила со стальными цилиндрами, находившимися при 0° С, мог отразиться лишь на сотых долях процента измеряемых величин; при изотерме с температурой — 84,9° С колебание температуры в 0,05° С, а главное наличие небольшого температурного градиента в цилиндре *В*, обусловливали максимальную погрешность в значениях молярных объемов порядка 0,15—0,20%. Ошибка при калибровке минимального остаточного объема всего пьезометра складывается из ошибок при калибровке стеклянного и металлического пьезометров, что составляет по весу ртути 8 мг, т. е. 0,0006 см³, или 0,011%. Ошибка при измерении количества газа складывается из погрешностей при калибровке стеклянных сосудов и неточности при измерении давления газа. При общем объеме стеклянных сосудов 7,4455 л и погрешности при измерении давления ртутным манометром в 1 мм ошибка может достигать 0,12%. Поскольку при высоких давлениях погрешность в измерении давления в меньшей степени отражается на объеме, можно считать, что точность наших экспериментальных данных по объему составляет при нулевых изотермах 0,3%, а при температуре — 84,9° С — 0,5%.

Выводы

1. Разработана новая точная методика измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и низких температурах.

2. Определена сжимаемость водорода в интервале давлений от 200 до 1805 атм. при температуре 0 и — 84,9° С с точностью 0,3 и 0,5%.

3. Определена сжимаемость 1 : 3 азотоводородной смеси в области давлений от 500 до 1820 атм при температуре 0° С с точностью 0,3%.

Государственный институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
6 II 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Michels A. und Gibson R. O., Ann. d. Phys., **87**, 850, 1928.
2. Bartlett E. P., Cupples H. H. and Tremearne T. H., Journ. Am. Chem. Soc., **50**, 1275, 1928; Bartlett E. T., Hetherington, Kvalnes and Tremearne T. H., Journ. Am. Chem. Soc., **52**, 1363, 1930; Bartlett E. T., Hetherington, Kvalnes and Tremearne T. H., 52, 1374, 1930.
3. Benedict M., Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 2224, 1937.
4. Ноздровский С., Отчет ГИАП, № 656-В, 1944.
5. Deming W. E. and Shupe L. E., Phys. Rev., **40**, 848, 1932.
6. Townend and Bhatti, Proc. Roy. Soc., A, **134**, 502, 1932.
7. Michels A., Nijhoff and Gerver A., Ann. d. Phys., **12**, 562, 1932.
8. Amagat E., Ann. Chem. Phys., **29**, 68, 1893.
9. Казарновский Я. С., Симонов Г. Б. и Аристов Г. Е., Журн. физ. хим., **14**, 774, 1940; Казарновский Я. С. и Левченко Г. Т., Журн. физ. хим., **18**, 380, 1944.
10. Wiebe R. and Gaddy V. N., Journ. Am. Chem. Soc., **60**, 2300, 1928.
11. Кричевский И. Р. и Казарновский Я. С., Журн. физ. хим., **13**, 378, 1939; Казарновский Я. С., Журн. физ. хим., **18**, 367, 1944.

СОРБЦИЯ И СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина

Проблема сорбции водяных паров активными углями привлекала внимание многочисленных исследователей. Основные работы [1—13) не привели к согласным представлениям о природе сорбционного процесса. Влияние структуры активных углей на сорбцию водяных паров систематически не изучалось.

1. В нашем исследовании изучены изотермы сорбции и десорбции водяных паров на образцах активных углей с закономерно изменяющимся характером пористости [14]. Ряд этих углей начинается с образцов с чрезвычайно мелкими порами с размерами порядка молекулярных. Эти угли

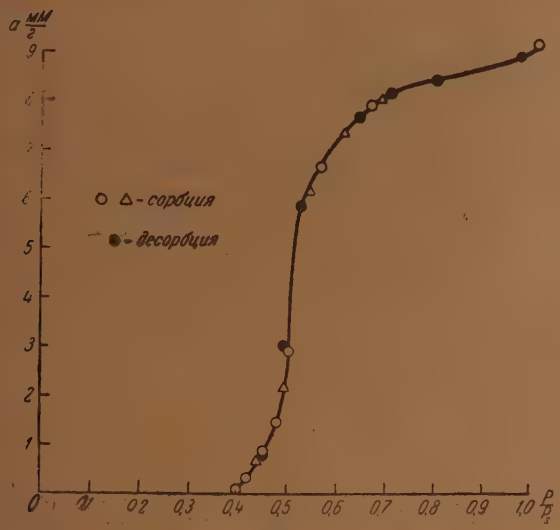


Рис. 1. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле В1

не адсорбируют из водных растворов веществ с относительно крупными молекулами. Отсюда следует, что все поры угля весьма мелки. По мере прогрессирующего активирования в широких пределах изменяется объем микропор активных углей от 0,14 до 1,13 см³/г по опытам с метиловым спиртом. Для последнего образца обгар при активировании достигает 95%. Параллельно наблюдается увеличение размеров преобладающих пор в углях. Они становятся доступными для адсорбции все более и более крупных молекул и даже коллоидных частиц с субмикроскопическими размерами. Ряд углей завершается углем СО с весьма широкими порами и полностью доступной поверхностью. По своим свойствам этот образец приближается к непористым порошкообразным адсорбентам.

Характерные изотермы сорбции и десорбции водяных паров изображены на рис. 1—8. Во всех случаях кривые имеют типичную S-образ-

ную форму с резким подъемом в области достаточно высоких относительных давлений.

Для угля В1 (рис. 1) сорбционное равновесие обратимо на всем протяжении изотермы и ветви сорбции и десорбции изотермы совпадают.

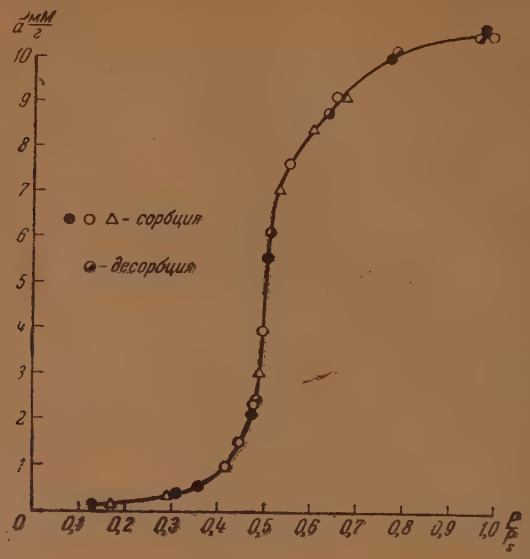


Рис. 2. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле В2

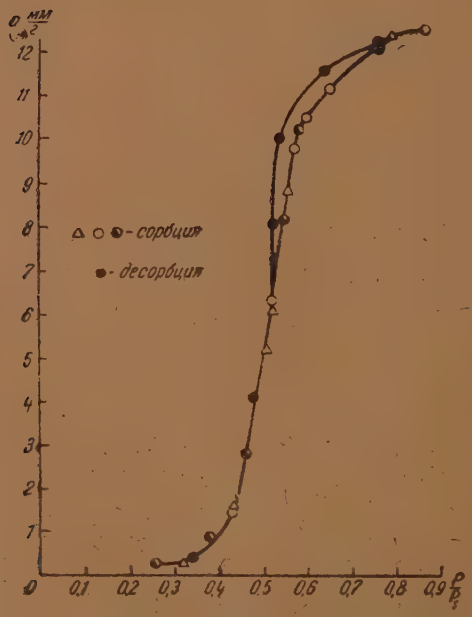


Рис. 3. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле В3

Изотерма для угля В2 (рис. 2) вполне аналогична. Сорбционное равновесие в данном случае также обратимо. В соответствии с некоторым

развитием пористости изотерма угля В2 расположена выше изотермы угля В1.

Дальнейшее увеличение размеров пор в результате активирования приводит к углю В3, все еще относительно мелкопористому образцу, но уже со смешанным рядом Траубе (см. [14], табл. 2). В области высоких относительных давлений водяных паров сорбционное равнове-

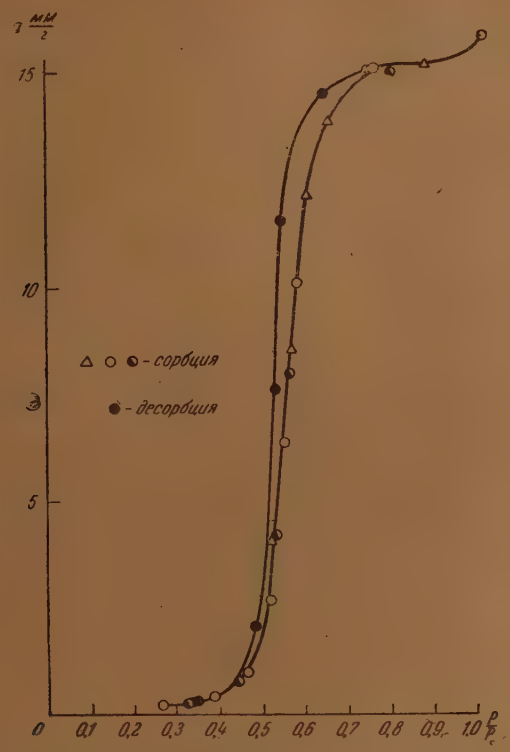


Рис. 4. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле В4

сие для этого угля уже необратимо (рис. 3) и наблюдается ясно выраженная петля гистерезиса. Однако начальный и на значительном протяжении средний участки изотермы обратимы.

Для угля В4 (рис. 4) область гистерезиса охватывает почти всю изотерму. Только начальный и завершающий участки изотермы обратимы.

Анологичная картина наблюдается для угля В6 (рис 5). Протяженность области гистерезиса значительно больше. Возрастание объема пор привело к большому увеличению предельной сорбции водяных паров.

По адсорбции из растворов уголь А5 наиболее приближается к углю В5, хотя в первом образце крупная пористость заметно более развита. Объемы микропор этих углей также не отличаются слишком существенно. Изотерма сорбции паров воды для угля А5 в общем аналогична изотерме угля В5. Но для угля А5 площадь гистереисзной петли значительно больше.

Изотерма сорбции для угля А6 (рис. 7) характеризуется необратимостью сорбционного равновесия почти во всем изученном интервале относительных давлений, за исключением начального участка. Область гистерезиса резко выражена.

По техническим причинам (выбрасывание чрезвычайно легкого угля из чашечки сорбционных весов при десорбции) для угля А8 измерена только ветвь сорбции изотермы. Этот образец угля начинает в заметном количестве сорбировать водяные пары только при высоком относительном давлении — около 0,6.

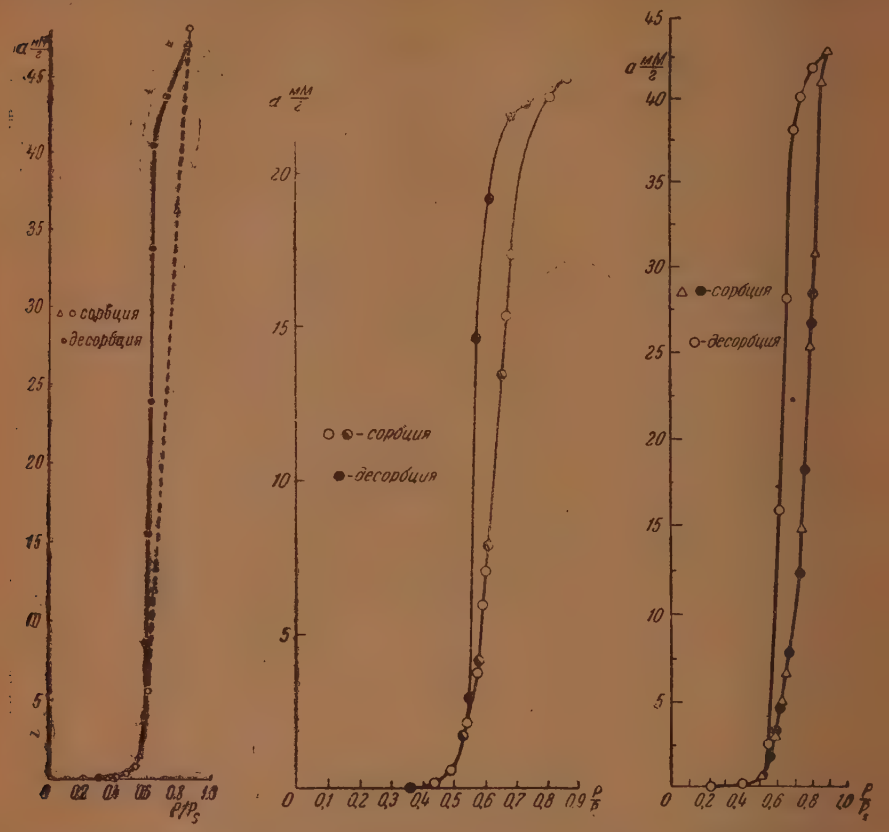


Рис. 5. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле ВС

Рис. 6. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле А5

Рис. 7. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле А6

Изотерма сорбции водяных паров для угля «СО» (рис.8) характеризуется полной обратимостью сорбционного равновесия. Ветви сорбции и десорбции изотермы совершенно точно совпадают. По характеру изотерма отличается от изотерм для активных углей. Для угля «СО» сорбция становится измеримой в области относительного давления 0,3. Резкий подъем изотермы навлюдается вблизи $p/p_s = 0.9$. В промежуточном интервале давлений происходит плавное увеличение сорбции. Следует заметить, что стремительное возрастание сорбции водяных паров на угле СО вблизи давления насыщения аналогично наблюдаемым для бензола и спирта (см. рис. 7 и 8 1-го сообщения) и не представляет в данном случае чего-либо специфического только для паров воды

2. Отличие изотерм адсорбции паров бензола и метилового спирта на этом же образце угля (рис. 9) заключается только в начальных участках изотерм. Для органических паров изотермы выпуклы в интервале до $p/p_s = 0{,}1$; изотерма паров воды вогнута во всей области давлений. Так как к органическим парам применима теория БЭТ, то естественно объяснить особенность формы изотермы водяных паров в начальном участке

допущением о том, что теплота адсорбции в первом мономолекулярном слое E_1 менее теплоты конденсации водяных паров в жидкости E_L. Это допущение является правдоподобным в связи с тем, что силы взаимного притяжения между полярными молекулами воды более сил притяжения между молекулами воды и атомами углерода.

Для решения вопроса о применимости теории БЭТ к изотерме сорбции водяных паров наиболее просто воспользоваться построением изотермы в линейной форме по уравнению (10) 1-го сообщения. Однако точки не ложатся достаточно удовлетворительно на прямую линию, и построение становится произвольным. Можно воспользоваться другим способом для суждения о степени приближения в соответствии опытных данных теории БЭТ.

По опытам с бензолом и метиловым спиртом удельная поверхность угля «СО» составляет $S = 164$ м²/г. По непосредственным измерениям Гаркинса и Юра абсолютным методом молекула воды занимает в заполненном мономолекулярном слое площадь $\omega = 14{,}8 \cdot 10^{-16}$ см² [15]. Согласно формуле (15) 1-го сообщения получаем для воды $\Sigma = 89{,}8$ м²/мМ. Величина адсорбции, соответствующая сплошному мономолекулярному покрытию 1 г угля «СО», выразится:

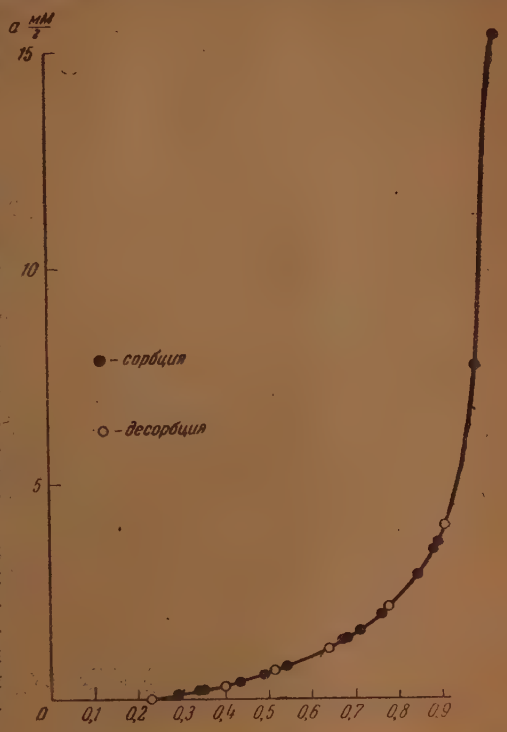


Рис. 8. Изотерма сорбции и десорбции паров воды при 20°С на угле «СО»

$$a_m = \frac{164}{89{,}8} = 1{,}83 \text{ мМ/г}.$$

Если принять это значение a_m, то при $c = 0{,}210$ мы получим уравнение (10) 1-го сообщения с параметрами:

$$b = 2{,}60 \text{ г/мМ}$$

и $$k = -2{,}053 \text{ г/мМ},$$

которые отвечают прямой, ближе всего соответствующей опытным данным.

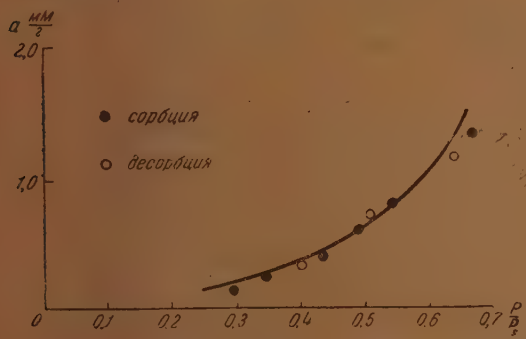


Рис. 9. Сравнение вычисленной изотермы адсорбции паров воды при 20°С на угле «СО» (сплошная кривая) и результатов непосредственных измерений (● — точки изотермы сорбции, ○ — десорбции)

На рис. 9 сплошной линией изображена изотерма адсорбции паров воды, вычисленная по уравнению БЭТ при $a_m = 1{,}83$ мМ/г и $c = 0{,}210$. На графиках также нанесены экспериментальные точки опытов сорбции

и десорбции. В общем экспериментальные точки не слишком существенно отклоняются от теоретической изотермы в интервале относительных давлений 0,3—0,65. Заметим, что этот интервал смещен в область более высоких давлений, что не является неожиданным, так как при давлениях, меньших 0,3, сорбция неизмеримо мала.

Это сопоставление показывает, что для угля «СО» сорбция водяных паров представляет собою процесс адсорбции, в основном описываемый теорией БЭТ.

Из выражения (8) 1-го сообщения [14] следует:

$$E_1 - E_L = 2{,}30RT \lg c \qquad (1)$$

или для 20° c при $c = 0{,}210$ $E_1 - E_L = -906$ кал/М. Так как $E_L = 10\,500$ кал/М, то $E_1 \cong 9\,590$, т. е. величина, составляющая 91,3% от теплоты конденсации.

3. По нашим опытам приближенной мерой гидрофобности угля является отрезок y на оси относительных давлений, отсекаемый продвижением приближенно-линейного участка ветви сорбции изотермы (для области резкого подъема изотермы). Так как в настоящем исследовании мы изучали изотермы сорбции водяных паров на ряде образцов активных углей прогрессирующей активации, то представляло интерес проследить влияние структуры углей на эффект их гидрофобизации.

В табл. 1 сравнивается изменение величины y по мере увеличения обгаров угля в процессе активирования.

Таблица 1

Характеристика гидрофобности углей

Уголь	Температура активирования (° С)	Обгар (%)	y
В1	850	3,7	0,50
В2	850	5,7	0,47
В3	850	11,3	0,42
В4	850	19,4	0,50
В5	850	41,4	0,54
В6	850	62,5	0,59
А5	1 000	37,4	0,55
А6	1 000	57,9	0,66
А8	1 000	95,5	0,72

Для углей серии В наблюдается своеобразное изменение величин y с обгаром. В интервале обгаров 3,7—11,3% значения y уменьшаются от 0,50 до 0,42, и по мере дальнейшего активирования угля вплоть до обгара 63% наблюдается монотонное возрастание y. Повидимому, увеличение значения y для углей В1 и В2 — наиболее мелкопористых образцов—является следствием повышения адсорбционных потенциалов в мелких порах угля (за счет дисперсионной составляющей взаимодействия). Поэтому для более мелкопористых углей в связи с наличием более активных центров наблюдается более крутой подъем практически прямолинейных участков изотерм сорбции. Это и обусловливает возрастание y при переходе от угля В3 к В1. Мы еще вернемся в дальнейшем к обсуждению этого вопроса.

Для относительно более крупнопористых углей величины y закономерно возрастают с увеличением обгара (угли В3 — В6; А5 — А8). Важно отметить, что при равных обгарах углям, активированным при 1000° С, отвечают более высокие значения y по сравнению с углями, полученными

при 850° С. Следовательно, высокотемпературная активация приводит к существенно более гидрофобным образцам. Не исключено, что и кратковременное активирование угля при более высокой температуре даст аналогичный эффект.

В соответствии с отмеченным характерным изменением величин y для углей серии В величины адсорбции водяных паров в узкой области относительных давлений вблизи 0,45 вначале возрастают при переходе от угля В1 к В3 и затем монотонно уменьшаются. Такое изменение величин адсорбции является типичным для образцов углей прогрессирующей активации для относительно малого абсолютного уровня величин адсорбции [16].

4. Графики изотерм сорбции водяных паров показывают, что по мере прогрессирующего активирования углей резко возрастают предельные сорбированные количества при относительных давлениях, стремящихся к единице. Представляет принципиальный интерес установить разновидности заполняемых пор ожиженной водой в результате сорбции. Для этой цели, в первую очередь, следует сравнить объем микропор углей и предельные объемы v_s сорбированного пара в жидком состоянии:

$$v_s = a_s \cdot v \frac{\text{см}^3}{2}, \qquad (2)$$

где a_s — предельная величина сорбции при относительном давлении, равном единице, и v — объем миллимоля жидкой воды при 20° С ($v = 0{,}0180$ см³/мМ). Это сравнение приводится в табл. 2.

Таблица 2

Предельные сорбированные объемы водяного пара и объемы микропор активных углей

Уголь	$v_{мп}$ см³/г	v_s см³/г
В1	(0,14)	0,171
В2	(0,15)	0,187
В3	0,22	0,224
В4	0,28	0,287
В5	0,52	0,488
В6	0,83	0,861
А5	0,43	0,43
А6	0,71	0,78
А8	1,12	—

Объемы микропор для углей В1 и В2 (в скобках) получены по опытам с метиловым спиртом. Предельно-сорбированные объемы водяных паров, естественно, выше этих величин в основном за счет эффекта ультрапористости, так как молекула воды меньше по сравнению с молекулами метилового спирта.

Для остальных углей предельно-сорбированные объемы водяных паров не отличаются сколько-либо существенно от объемов микропор углей. Превышенные значения v_s для некоторых образцов указывают на частичное заполнение переходных пор, которые имеют значение для капиллярной конденсации паров метилового спирта. Таким образом, сорбция водяных паров в основном сводится к заполнению объема микропор ожиженным паром. Адсорбция на поверхности переходных и макропор угля не играет практического значения, так как по сравнению с поверхностью микропор порядка сотен кв. метров на грамм угля поверхность переходных пор имеет порядок м²/г, а макропор — порядок 0,1 м²/г [17].

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЯ НА СОРБЦИЮ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

Собственно поверхность угля может быть сделана более гидрофильной путем окисления угля при температурах 300—450° С кислородом воздуха с образованием кислого поверхностного окисла. Путем термической обработки окисленного угля при эвакуировании и температуре около 950° легко разрушить поверхностный окисел и получить образец угля с обычной поверхностью, практически не отличающийся по характеру пористости от исходного окисленного угля.

Такие образцы угля представляют существенный интерес для изучения изотерм сорбции органических паров и паров воды в связи с идентичностью структуры углей и различием только в природе их поверхности.

Для получения окисленного угля применялся уголь из сахара, активированный углекислым газом при 1000° С и вполне аналогичный углю А6. Окисление этого угля производилось воздухом с относительной влажностью около 50% в кварцевой реторте вращающейся печи при температуре 350° С на протяжении 110 час. Скорость подачи воздуха в реторту составляла 3 л/час. Обгар угля в результате окисления был равен 15,3%. Этот образец окисленного угля мы будем обозначать индексом А9. Величина адсорбции NaOH окисленным углем А9 из 0,025 N раствора (1 г угля + 25 см^3 раствора) составляла:

$$a = \frac{(c_0 - c)\cdot 100}{c_0} = 85{,}9\%,$$

где c_0 — начальная концентрация раствора и c — равновесная — после опыта адсорбции.

Термическая обработка части полученного угля А9 для разрушения кислого поверхностного окисла производилась при 950° С в кварцевой трубке с двумя стенками на протяжении 1 часа. В промежуточном пространстве между стенками двух трубок поддерживалось давление менее 1 мм Hg для предотвращения проникания кислорода воздуха через кварц при высокой температуре. Полученный образец угля мы обозначим индексом А10. Уголь А10 адсорбировал 0,15% NaOH из водного раствора, т. е. практически весь кислый поверхностный окисел был разрушен.

На углях А9 и А10 были изучены изотермы сорбции и десорбции паров метилового спирта и воды. Для предотвращения разрушения кислого окисла эвакуирование угля А9 и, для получения сравнимых условий опытов, также и угля А10 производилось при температуре 150° С. Условия предварительного эвакуирования оставались без изменения.

Полученные изотермы сорбции изображены на рис. 10 и 11.

Изотермы сорбции паров метилового спирта на углях А9 и А10 точно совпадают в средней части (рис. 10). В начальной области изотерма для окисленного угля лежит значительно выше. Следовательно, полярная природа кислого окисла вызывает существенное увеличение адсорбции полярных молекул метилового спирта. Этот эффект сказывается до относительного давления 0,04. При относительных давлениях, превышающих 0,33, вновь изотерма для окисленного угля расположена выше, чем для угля А10, хотя это расхождение и не является сколь-либо значительным.

Изотермы сорбции для углей А9 и А10 показывают полную обратимость сорбционного равновесия.

Таким образом, окисление поверхности активного угля приводит к существенному увеличению адсорбции полярных молекул парообразных веществ в области относительно малых равновесных концентраций. Для примера метилового спирта мы наблюдаем возрастание величин адсорбции до трех раз.

На рис. 11 изображены изотермы сорбции и десорбции водяных паров на углях А9 и А10. Молекулы воды обладают еще бо́льшим дипольным моментом. В молекулярном взаимодействии ориентационная составляющая имеет преобладающее значение. Поэтому замена обычной поверхно-

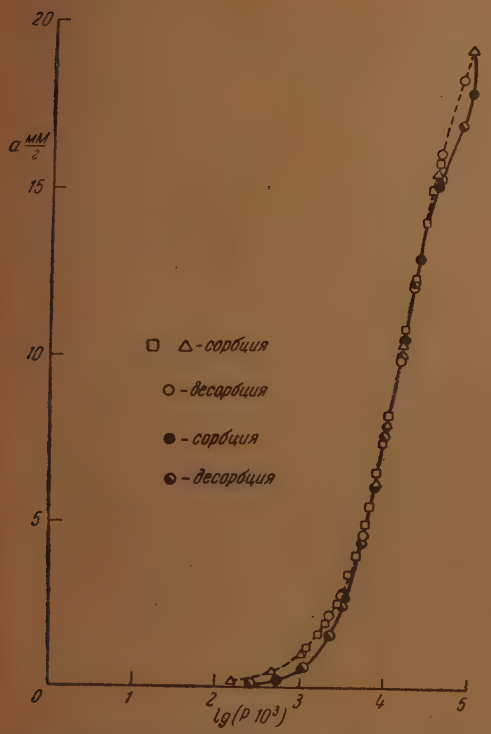


Рис. 10. Изотермы сорбции и десорбции паров метилового спирта при 20°С на углях А9 и А10

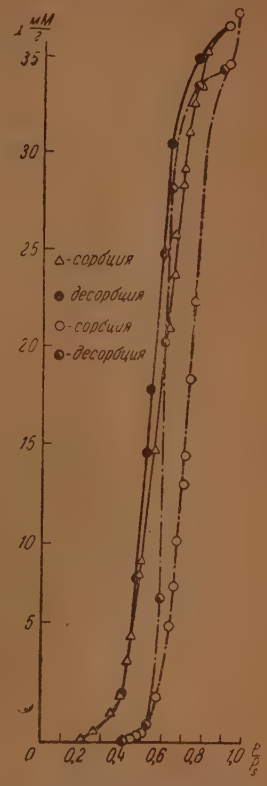


Рис. 11. Изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20°С на углях А9 и А10

сти активного угля на более полярную, покрытую кислым поверхностным окислом, приводит к весьма значительному изменению изотермы сорбции водяных паров. В основном это сводится к значительному смещению ветвей сорбции изотерм в сторону более низких относительных давлений с небольшими изменениями наклона их практически прямолинейных участков. Ветви десорбции претерпевают аналогичное, но несколько меньшее смещение и с заметно бо́льшим изменением наклона. Предельные величины сорбции почти не изменяются. Площадь гистерезисной петли значительно бо́льшая для неокисленного угля А10.

Окисленный уголь становится менее гидрофобным, и это выражается в существенном уменьшении величины y при переходе от угля А10 к окисленному углю А9 с практически идентичной структурой. Для угля А10 $y = 0{,}60$ и для угля А9 $y = 0{,}40$. Таким образом, окисление углей снижает их гидрофобные свойства.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

1. В работе Семенова [18] рассматриваются общие условия конденсации двумерного пара на однородной поверхности твердого тела в двумерную жидкость. Адсорбированное на поверхности парообразное веще-

ство при достаточно малых давлениях ведет себя как двумерный газ (пар), характеризующийся определенной величиной поверхностного давления, т. е. силой, отнесенной к единице длины. При достижении двумерного давления насыщенного пара π_s, путем увеличения адсорбции в результате возрастания равновесного давления пара в сосуде, происходит образование двумерной мономолекулярной конденсированной пленки при постоянном давлении π_s, связанное со скачкообразным увеличением адсорбции при постоянном давлении в объемной фазе.

В первом приближении давление двумерного насыщенного пара π_s выражается уравнением:

$$\pi_s = h \cdot e^{-q/RT}, \tag{3}$$

где q — молярная теплота двумерной конденсации.

Исходя из представлений Лангмюра и полагая, что поверхностное давление π пропорционально величине адсорбции, Семенов получает:

$$p = \frac{A\pi e^{-Q/RT}}{1 - B\pi}, \tag{4}$$

где Q — теплота адсорбции, A и B — постоянные. Поверхность адсорбента предполагается совершенно однородной в энергетическом отношении.

При давлениях в объемной фазе, т. е. в сосуде, p, при которых $\pi < \pi_s$, адсорбированное вещество ведет себя, как двумерный газ или пар на поверхности адсорбента. При возрастании p до значения p^* двумерный пар достигает насыщения, и давление $\pi = \pi_s$. При дальнейшем введении пара в систему давление p^* остается без изменений до завершения образования мономолекулярной жидкой пленки.

Таким образом, (4) при $p = p^*$ будет иметь вид:

$$p^* = \frac{A\pi_s e^{-Q/RT}}{1 - B\pi_s}. \tag{5}$$

Как для паров металлов, так, вероятно, и для паров воды, при адсорбции на угле π_s и соответствующая ей величина адсорбции относительно малы. Поэтому приближенно из фомул (5) и (3) получим:

$$p^* = D \cdot e^{-(Q+q)/RT}. \tag{6}$$

Таким образом по Семенову равновесное давление в объемной фазе p^*, при котором начинается образование конденсированной пленки на поверхности адсорбента в результате взаимодействия адсорбированных молекул, экспоненциально зависит от теплоты адсорбции и абсолютной температуры.

С возрастанием Q величина p^* чрезвычайно резко уменьшается. Следовательно, в нашем случае, при адсорбции органических паров, где теплоты адсорбции Q относительно велики, значения p^* могут быть весьма малыми, и образование конденсированной жидкой пленки будет происходить при малых равновесных давлениях. Для водяных паров Q значительно меньше, и значения p^*, вероятно, могут достигать относительно больших величин.

Эти соображения скорее качественно, чем полуколичественно, могут объяснить чрезвычайно малые величины сорбции водяных паров до относительно высоких рановесных давлений и, далее, резкое возрастание сорбированных количеств — вплоть до полного заполнения объема микропор угля. Мы вернемся в дальнейшем к развитию этих представлений.

2. Наиболее замечательными экспериментальными фактами, полученными в результате настоящего исследования, являются полная обрати-

мость сорбционного равновесия для наиболее мелкопористых углей В1 и В2 (рис. 1 и 2), возникновение и постепенное развитие гистерезиса — по мере прогрессирующего возрастания размеров пор для углей из сахара В3 — В6, А5 — А6 (рис. 3—7) — и, наконец, достижение вновь полной обратимости сорбционного равновесия для угля «СО» с наиболее «открытой» поверхностью.

Подобную сложную картину вряд ли возможно объяснить, исходя из допущения об одном сорбционном процессе, например адсорбции. Вероятно, в общем случае мы имеем дело с одновременным протеканием двух сорбционных процессов различной природы.

Необратимость сорбционного равновесия типична для процесса капиллярной конденсации. Поэтому, в первую очередь, следует оценить возможность капиллярной конденсации водяного пара в порах угля.

Легко показать, что геометрические соотношения между размерами свободного пространства в микропорах и размерами самих молекул воды, с учетом достоверных результатов опытов, где капиллярная конденсация действительно имеет место, позволяют сделать вывод о принципиальной возможности капиллярной конденсации водяных паров в порах угля.

3. Таким образом адсорбция и капиллярная конденсация представляют собой два сорбционных процесса, которые могут иметь значение при поглощении водяных паров активными углями. Эти процессы целесообразно рассмотреть более детально.

Поверхность активного угля, на которой происходит физическая адсорбция водяных паров, неоднородна в энергетическом отношении. Более активные ее участки принадлежат порам и трещинам с размерами порядка молекулярных, где накладываются поля противоположных стенок пор. Повышение адсорбционных потенциалов приводит к соответствующему возрастанию дифференциальных теплот адсорбции Q. Согласно выражению (6) это вызывает уменьшение давления водяных паров в объемной фазе p^*, при котором на поверхности рассматриваемых участков поверхности угля достигается в результате адсорбции двумерное давление насыщенного пара π_s. Образование жидкой конденсированной мономолекулярной пленки на этих участках происходит при постоянном давлении; при дальнейшем возрастании давления в объемной фазе описанный процесс поверхностной конденсации осуществляется на менее активных участках и т. д. Параллельно вероятно образование второго и последующих монослоев по мере возрастания давления, так как теплота адсорбции Q на поверхности угля не отличается сколь-либо существенно от теплоты конденсации и, следовательно, от теплоты адсорбции для второго монослоя и т. д.

Так как адсорбционные потенциалы для водяных паров относительно не велики, то, вероятно, и эффект их повышения в соответствии с полуколичественной зависимостью (6) приводит к изменению p^* в сравнительно небольшом интервале относительных давлений, примерно 0,5 — 0,75 для всех разновидностей участков поверхности активных углей, если судить по опытным данным.

Для наиболее мелкопористых углей В1 и В2 поры столь малы, что понятие мениска жидкости для этих пор не имеет физического смысла. Поры этих углей заполняются и опорожняются в результате обратимого процесса адсорбции. Поэтому ветви адсорбции и десорбции изотерм точно совпадают.

При сорбции на более крупнопористых образцах углей возможна капиллярная конденсация. Это следует из формального применения уравнения Томсона при допущении полного смачивания. В общем случае заполнение объема пор после образования жидкого монослоя может происходить как по описанной выше схеме, так и в результате капиллярной конденсации при благоприятных геометрических размерах свобод-

ного пространства в порах. Если для данной разновидности пор давление p^*, при котором происходит образование жидкой двумерной пленки на поверхности пор, превышает давление p, соответствующее по уравнению Томсона свободному пространству (радиусу) пор рассматриваемых размеров, то вслед за покрытием поверхности пор монослоем немедленно происходит заполнение пор в результате капиллярной конденсации (допускаем, что задержка в образовании мениска отсутствует). Если p^* существенно менее p, то не исключено образование последующих монослоев в результате адсорбции. Следовательно, не исключена осложняющая роль капиллярной конденсации и для ветви сорбции изотермы.

Таким образом, согласно рассмотренной схеме сорбции водяных паров активными углями, вплоть до достаточно высоких относительных давлений 0,3—0,5 для различных образцов углей, адсорбированные водяные пары образуют на поверхности даже наиболее активных участков угля двумерный газ или пар. До этой области относительных давлений величины адсорбции малы, и изотерма представляет собой вогнутую кривую по отношению к оси давлений, так как дифференциальные теплоты адсорбции несколько меньше теплоты конденсации водяных паров. При дальнейшем возрастании давления достигается значение p^* для более активных участков поверхности активного угля, и происходит образование жидкой двумерной адсорбированной пленки, связанное с существенным увеличением адсорбции. Такая же картина последовательно повторяется при переходе ко все менее и менее активным участкам угля и в результате параллельного образования последующих монослоев и, вероятно, при осложнении адсорбции капиллярной конденсацией. Не исключено, что в последнем случае процесс капиллярной конденсации носит вынужденный характер, если давление p, соответствующее по уравнению Томсона образующемуся свободному пространству между адсорбированными жидкими пленками, меньше p^*.

Наиболее существенным в рассматриваемой схеме сорбции водяных паров является представление о ведущей роли поверхностной конденсации по достижении давлений p^* на различных участках поверхности активного угля с первоначальным образованием двумерной мономолекулярной жидкой пленки. Делается допущение о том, что интервал p^* для всей совокупности участков поверхности угля лежит в сравнительно узком интервале относительных давлений p/p_s, что и обусловливает практически всю сорбцию именно в этом интервале давлений, т. е. резкий подъем ветви изотермы сорбции.

В том что капиллярная конденсация паров воды может протекать в микропорах угля, в которых происходит только адсорбция паров метилового спирта, нет ничего удивительного. Молекулы воды существенно меньше по размерам молекул органических паров. Для последних адсорбционные потенциалы велики и полимолекулярные адсорбционные слои могут заполнять все пространство микропор.

Десорбция основного количества сорбированного пара происходит в несколько более узком интервале относительных равновесных давлений (см. ветви десорбции изотерм на рис. 4—7). Объяснить десорбцию классической схемой капиллярной конденсации вряд ли возможно, так как это привело бы к выводу о почти одинаковых по размерам порах угля. Повидимому, при некотором понижении давления меньше значений p^*, для наименее активных участков поверхности происходит превращение жидкой двумерной пленки над менисками в наиболее крупных порах в двумерную парообразную. Это исключает условия смачивания и вызывает испарение жидкости из менисков в порах. При несколько меньших давлениях этот процесс повторяется для несколько более активных участков, т. е. более мелких пор и т. д. Мы предполагаем, что все структурные моменты, обусловливающие явление гистерезиса при сорбции органических паров, например на гелях, сохраняют свое значение и в рассматриваемом случае.

Таким образом, если десорбция и связана с капиллярной конденсацией, то также представляет собой, как и при сорбции, вынужденный процесс. В этом случае уравнение Томсона вообще неприменимо.

Как только опорожнение распространяется на наиболее мелкие поры, в которых капиллярная конденсация невозможна, сорбционное равновесие становится обратимым и ветви адсорбции и десорбции изотерм совпадают. Это особенно ярко представлено на рис. 3 для изотермы угля В3.

Уголь «СО» практически не обладает порами тех размеров, в которых в изученных образцах активных углей происходит капиллярная конденсация. Поэтому для него наблюдается только адсорбция, характеризующаяся обратимостью равновесия, т. е. отсутствием явления гистерезиса.

Изложенная схема представляет собой только рабочую гипотезу. Она подлежит более детальному обоснованию и дополнительной экспериментальной проверке.

Однако эта гипотеза позволяет качественно объяснить ряд основных экспериментальных фактов. Так, по мере прогрессирующего активирования угля из сахара получаются, начиная с некоторого обгара (ряд углей В3 — В6; А5 — А8), все более гидрофобные образцы. Это сказывается в том, что резкое возрастание сорбции (крутой подъем изотермы сорбции) смещается в область более высоких относительных давлений. Параллельно возрастает отрезок y, являющийся приближенным критерием гидрофобности угля (табл. 1). Согласно рассматриваемой схеме процесса образцам активных углей с более крупными порами (бо́льшие обгары) отвечают более высокие значения p^*, что и вызывает смещение изотермы сорбции в область более высоких относительных давлений.

С другой стороны, образование на поверхности угля кислого поверхностного окисла приводит к увеличению теплоты адсорбции Q и согласно уравнению (6) к соответствующему понижению p^*. Таким образом становится понятным, почему для угля А9 с более гидрофильной поверхностью по сравнению с углем А10 изотерма сорбции смещена в область более низких относительных давлений (рис. 11).

ВЫВОДЫ

1. Проведены тщательные измерения изотерм сорбции и десорбции паров воды по методу сорбционных весов на эвакуированных образцах углей из сахара двух серий. Активные угли получены в результате прогрессирующего активирования беззольного сахарного кокса углекислым газом при температурах 850° и 1000° С и образуют ряды углей с закономерным изменением характера пористости.

2. Рассмотрены специфические особенности изотерм сорбции и десорбции водяных паров на активных углях в связи с их структурой. Наиболее замечательными экспериментальными фактами являются полная обратимость сорбционного равновесия для наиболее мелкопористых углей, возникновение и постепенное развитие гистерезиса по мере прогрессирующего возрастания размеров пор для углей из сахара и, наконец, достижение вновь полной обратимости сорбционного равновесия для угля из окиси углерода с наиболее «открытой» поверхностью.

3. Показано, что для сорбции водяных паров на угле из окиси углерода приближенно применима теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.

4. Рассмотрена связь между структурой активных углей из сахара и их гидрофобными свойствами. Показано, что по мере прогрессирующего активирования угля, т. е. увеличения обгара, уголь становится более гидрофобным, и резкий подъем изотермы сорбции происходит в области более высоких относительных давлений. Отмечена также заметная гидрофобизация угля по мере повышения температуры активирования.

5. Проведено исследование изотерм сорбции и десорбции парообразных веществ на образцах активных углей с практически идентичной струк-

турой, но с различной природой поверхности (окисленные и неокисленные угли). Особо существенное различие наблюдается для случая сорбции водяных паров. Показано, что окисление углей снижает их гидрофобные свойства.

6. Результаты опытов по сорбции водяных паров подвергнуты детальному обсуждению и анализу. Сделано предположение, что в общем случае процесс сорбции водяных паров представляет собой адсорбцию, связанную с фазовым превращением адсорбированного двумерного газа (пара) в жидкую двумерную пленку при определенном давлении p^*, осложненную процессом вынужденной капиллярной конденсации. Давление p^* зависит от энергии адсорбции, т. е. качества активных участков поверхности, и относительно узкий интервал величин p^* обусловливает протекание процесса сорбции водяных паров только в области достаточно высоких относительных давлений.

Предположение рассматривается в качестве рабочей гипотезы, подлежащей дальнейшему обоснованию, развитию и уточнению.

7. Гипотеза позволяет объяснить изменение гидрофобных свойств активных углей в связи с их структурой и природой поверхности.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. П. Бирюкову и Б. А. Васьковскому за поддержку работы.

Военная академия химической защиты
и Институт физической химии
Академии Наук СССР
Москва

Поступила
26 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Coolidge A. S., J. Am. Chem. Soc., **46**, 596, 1924; **49**, 708, 1927.
2. Hand P. G. a. Shiels D. O., J. Phys. Chem., **32**, 441, 1928.
3. Allmand A. J., Chaplin R. a. Shiels D. O., J. Phys. Chem., **33**, 1151, 1929.
4. Allmand A. J. a. Hand P. G., J. Phys. Chem., **33**, 1161, 1929.
5. Allmand A. J., Hand P. G., Manning J. E. a. Shiels D. O., J. Phys. Chem., **33**, 1682, 1929.
6. Allmand A. J., Hand P. G. a. Manning J. E., J. Phys. Chem., **33**, 1694, 1929.
7. Allmand A. J. a. King R. B., Proc. Roy. Soc., A, **130**, 210, 1930.
8. Allmand A. J. a. Burrage L. J., Proc. Roy. Soc., A, **130**, 610, 1931.
9. McBain J. W., Porter J. L. a. Sessions R. F., J. Am. Chem. Soc., **55**, 2294, 1933.
10. King A. a. Lawson C., Trans. Farad. Soc., **30**, 1094, 1934.
11. Lawson C., Trans. Farad. Soc., **32**, 473, 1936.
12. Lizius A. J. a. Allmand A. J., Proc. Roy. Soc., A **169**, 25, 1938.
13. Broad D. N. a. Foster A. G., J. Chem. Soc., London, 372, 1945.
14. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. и Радушкевич Л. В., Журн. физ. хим., **21**, 1351, 1947
15. Harkins W. a. Jura G., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1366, 1944.
16. Дубинин М. М. и Заверина Е. Д., Acta Phys.-Chim. URSS, **4**, 647, 1936.
17. Дубинин М. М., Структура и сорбционные свойства активных углей. Юбилейный сборник Академии Наук СССР, посвященный 30-летию Октябрьской Революции, часть первая, стр. 562, 1947.
18. Семенов Н. Н., Zs. phys. Chem., Abt. B, **7**, 471, 1930.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ. III

В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова

§ 1. В этом сообщении мы изложим, главным образом, результаты, полученные при изучении поверхностного натяжения расплавленных солей при малых концентрациях поверхностно-активного (п. а. в дальнейшем) компонента. Измерения поверхностного натяжения проводились методом, описанным во втором сообщении этой серии [1]. Выяснилось, что ход

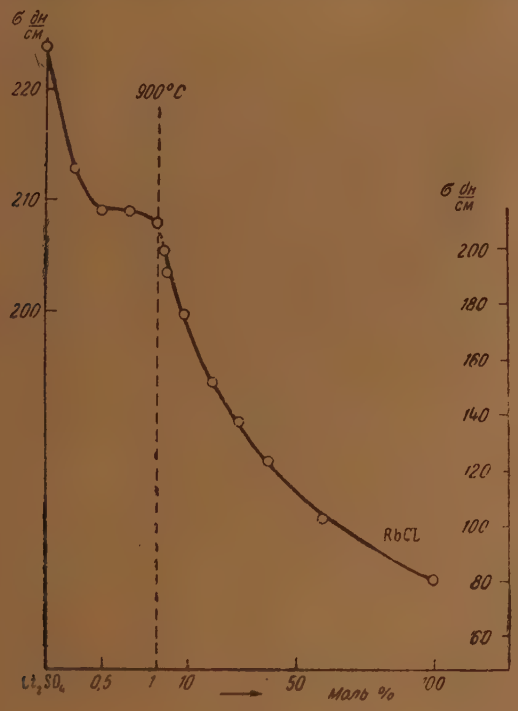


Рис. 1

изотерм поверхностного натяжения и адсорбции в области малых концентраций в некоторых растворах расплавленных солей резко отличается от того, что наблюдается в диэлектрических растворах и растворах металлов. Это отличие заключается в том, что при очень малых концентрациях (до 2% молярных) изотерма $\sigma = f(c)$ где c — концентрация п. а. компонента, сначала резко падает, затем идет почти параллельно оси c, после чего начинается новое падение до конца кривой, т. е. 100% второго компонента. Мы даем на рис. 1 ход кривой (для $Li_2SO_4 + RbCl$) во всей области концентраций; для наглядности масштаб в области малых концентраций (до конца площадки) увеличен в 40 раз по оси концентрации

и в 4 раза по оси σ. Рис. 2 дает кривые в области малых c для растворов Na, K, Rb, CsCl в Li_2SO_4, а рис. 3 и 3а — растворов RbCl в Li_2SO_4, Na_2SO_4 и K_2SO_4. Значения для различных температур даны в табл. 1, 2, 3, 4, 5. Таким

Рис. 3

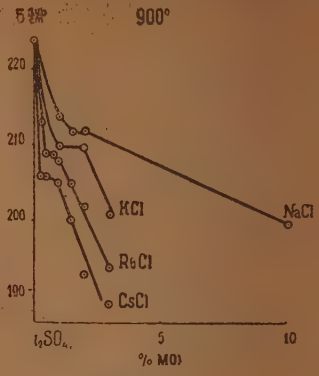


Рис. 2

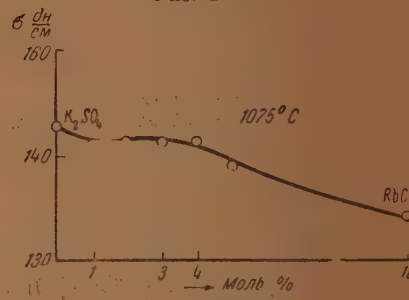


Рис. 3а

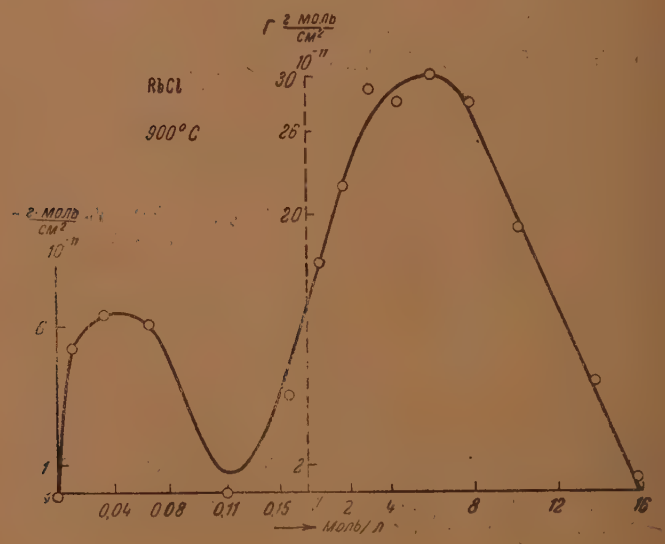


Рис. 4

образом вся кривая $\sigma = f(c)$ разбивается как бы на две кривых, которы соответствуют две адсорбционных кривых (рис. 4), каждая со своим макси мумом. Растворы Li_2, Na_2, K_2SO_4 + Na, K, Rb, CsCl представляли собо

смеси ионов четырех видов. Чтобы выяснить роль анионов и катионов в образовании «площадки», мы измерили также поверхностное натяжение смесей $Na_2SO_4 + NaCl$, $Na_2SO_4 + NaJ$, $K_2SO_4 + KCl$ и $LiCl + RbCl$ (рис. 5 и 6, табл. 6).

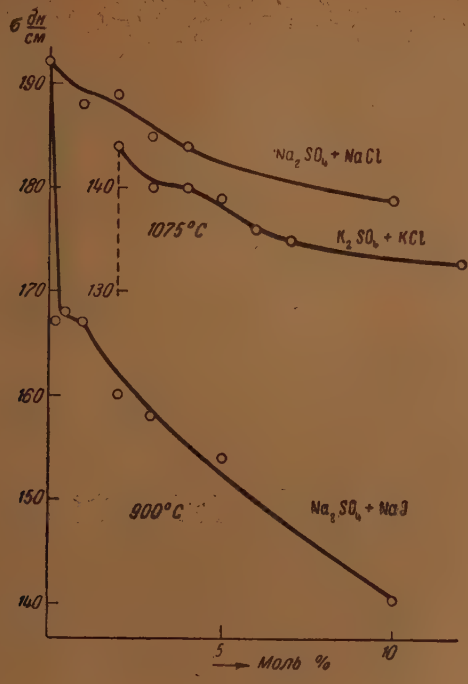


Рис. 5

Система $LiCl + RbCl$ исследована при всех соотношениях компонентов от 0 до 100% и не дает площадки. На рис. 6 масштаб по оси c от 0 до 10% RbCl увеличен в 10 раз, а по оси σ—в 3 раза. Появление площадки

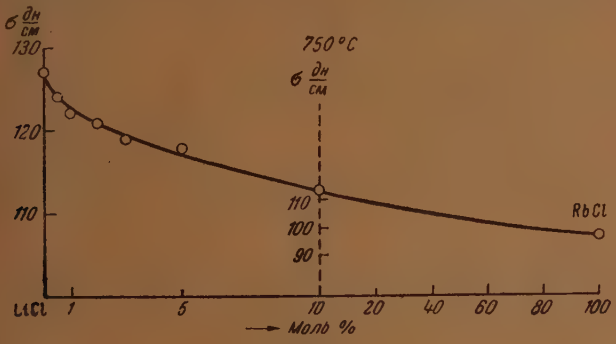


Рис. 6

можно заметить только на тех кривых, где мы имеем дело с различными анионами, а именно: SO_4^{--}, Cl (рис. 1 — $Li_2SO_4 + RbCl$; рис. 2— Li_2SO_4+Na, K, Rb, CsCl; рис. 3, 3а — Li_2, Na_2, K_2SO_4+RbCl; рис. 5— Na_2SO_4+NaCl, Na_2SO_4+NaJ, K_2SO_4+KCl). Смесь, не содержащая различных анионов ($LiCl + RbCl$, рис. 6), не дает площадки. Поэтому можно думать, что первое падение поверхностного натяжения и первый адсорб-

ционный максимум связаны с действием аниона; в области малых концентраций поверхностно-активным является, в основном, анион. Потом мы увидим, что имеется и другое указание на правильность этого предположения.

Таблица 1

Соль	% мол.	$\sigma \frac{дин}{см}$	t °C
Li_2SO_4	—	224	900
Li_2SO_4+NaCl	1,00	214	
	1,50	212	
	2,00	212	
	2,50	208	
	10,00	198	
Li_2SO_4	—	222	950
Li_2SO_4+NaCl	1,00	212	
	1,50	209	
	2,00	209	
	2,50	207	
	10,00	197	
Li_2SO_4	—	220	1 000
Li_2SO_4+NaCl	1,00	209	
	1,50	206	
	2,00	205	
	2,50	204	
	10,00	194	
Li_2SO_4	—	216	1 050
Li_2SO_4+NaCl	1,00	205	
	1,50	202	
	2,00	202	
	2,50	200	
	10,00	189	
Li_2SO_4	—	211	1 100
Li_2SO_4+NaCl	1,00	201	
	1,50	199	
	2,00	199	
	2,50	196	
	10,00	187	

Таблица 2

Соль	% мол.	$\sigma \frac{дин}{см}$	t °C
Li_2SO_4	—	224	900
Li_2SO_4+KCl	1,00	210	
	2,00	210	
	3,00	201	
	5,00	197	
	10,00	182	
Li_2SO_4	—	222	950
Li_2SO_4+KCl	1,00	207	
	2,00	209	
	3,00	200	
	5,00	196	
	10,00	179	
Li_2SO_4	—	220	1 000
Li_2SO_4+KCl	1,00	204	
	2,00	205	
	3,00	199	
	5,00	189	
	10,00	178	
Li_2SO_4	—	216	1 050
Li_2SO_4+KCl	1,00	200	
	2,00	201	
	3,00	196	
	5,00	186	
	10,00	175	
Li_2SO_4	—	211	1 100
Li_2SO_4+KCl	1,00	195	
	2,00	197	
	3,00	189	
	5,00	182	
	10,00	173	

В области малых концентраций адсорбция вычислялась по формуле Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial c}. \tag{1.1}$$

Применение формулы $\Gamma = -\frac{1}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a}$, где a—активность, было невозможно из-за незнания активности, определение которой в растворах расплавленных солей представляет задачу, несравненно более трудную, чем определение σ. Не применялась также формула для Γ, выведенная в § 2, так как она в области малых концентраций дает те же результаты, что и (1,1). Полученные для адсорбции результаты приведены на рис. 7, они показывают, что максимумы адсорбции возрастают и смещаются в область меньших концентраций в порядке Na, Rb, CsCl.

Таблица 3

Соль	% мол.	σ $\frac{дин}{см}$	t °C
Li_2SO_4	—	224	900
Li_2SO_4+RbCl	0,25	213	
	0,50	209	
	0,75	209	
	1,00	208	
	1,50	205	
	2,00	202	
	3,00	194	
	10,00	179	
Li_2SO_4	—	222	950
Li_2SO_4+RbCl	0,25	211	
	0,50	206	
	0,75	206	
	1,00	206	
	1,50	203	
	2,00	199	
	3,00	192	
	10,00	177	
Li_2SO_4	—	220	1 000
Li_2SO_4+RbCl	0,25	207	
	0,50	203	
	0,75	203	
	1,00	202	
	1,50	200	
	2,00	198	
	3,00	189	
	10,00	174	
Li_2SO_4	—	216	1 050
Li_2SO_4+RbCl	0,25	205	
	0,50	199	
	0,75	199	
	1,50	198	
	2,00	194	
	3,00	188	
	10,00	171	
Li_2SO_4	—	211	1 100
Li_2SO_4+RbCl	0,25	200	
	0,50	196	
	0,75	196	
	1,50	194	
	2,00	191	
	3,00	184	
	10,00	168	

Таблица 4

Соль	% мол.	σ $\frac{дин}{см}$	t °C
Li_2SO_4	—	224	900
Li_2SO_4+CsCl	0,25	206	
	0,50	206	
	1,00	205	
	1,50	201	
	2,00	193	
	3,00	189	
	10,00	163	
Li_2SO_4	—	222	950
Li_2SO_4+CsCl	0,25	204	
	0,50	203	
	1,00	204	
	1,50	199	
	2,00	192	
	3,00	187	
	10,00	162	
Li_2SO_4	—	220	1 000
Li_2SO_4+CsCl	0,25	201	
	0,50	201	
	1,00	201	
	1,50	197	
	2,00	188	
	3,00	185	
	10,00	160	
Li_2SO_4	—	216	1 050
Li_2SO_4+CsCl	0,25	198	
	0,50	198	
	1,00	199	
	1,50	193	
	2,00	187	
	3,00	182	
	10,00	157	
Li_2SO_4	—	211	1 100
Li_2SO_4+CsCl	0,25	194	
	0,50	194	
	1,00	194	
	1,50	190	
	2,00	181	
	3,00	177	
	10,00	154	

Мы попытаемся объяснить эти факты в § 3 с точки зрения теоретических соображений, принадлежащих одному из нас и изложенных в § 2. § 2*. Мы будем исходить при последующих выводах из предложенного ранее уравнения [4, 6] для адсорбции Г в растворах:

$$\Gamma_1 = \delta \frac{(e^{\Delta}-1)(1-v_1c_1)}{1+(e^{\Delta}-1)v_1c_1} c_1 \qquad (2,1)$$

* За содержание этого параграфа ответственным является только В. К. Семенченко.

(где m — так называемые обобщенные моменты компонентов, δ — толщина поверхностного слоя; $\Delta = \frac{\gamma}{kT}(m_2 - m_1)$, где γ — константа)

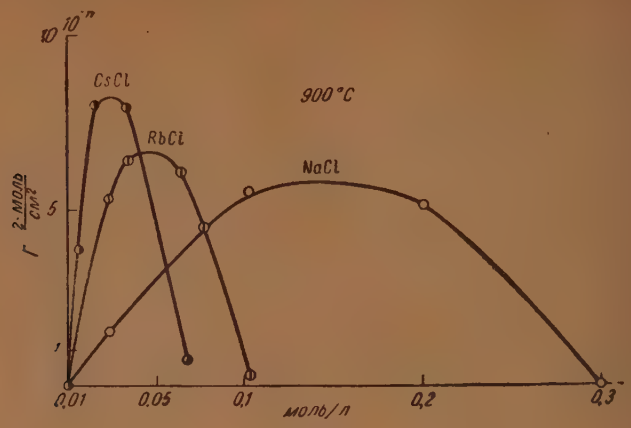


Рис. 7

Таблица 5

Соль	% мол.	$\sigma \frac{дин}{см}$	t °C
Na_2SO_4	—	183	1 050
Na_2SO_4+RbCl	1,0	173	
	2,0	173	
	3,0	173	
	4,0	171	
	5,0	169	
	10,0	162	
K_2SO_4	—	143	1 075
K_2SO_4+RbCl	1,0	141	
	2,0	141	
	3,0	141	
	4,0	141	
	5,0	139	
	10,0	134	

Таблица 6

Соль	% мол.	$\sigma \frac{дин}{см}$	t °C
Na_2SO_4	—	192	900
Na_2SO_4+NaCl	1,00	188	
	2,00	189	
	3,00	185	
	4,00	184	
	10,00	179	
Na_2SO_4+NaJ	0,25	167	
	0,50	168	
	1,00	167	
	2,00	160	
	3,00	158	
	5,00	154	
	10,00	141	
K_2SO_4	—	144	1 075
K_2SO_4+KCl	1,00	140	
	2,00	140	
	3,00	139	
	4,00	136	
	5,00	135	
	10,00	133	
LiCl	—	127	750
$LiCl+RbCl$	0,50	124	
	1,00	122	
	2,00	121	
	3,00	119	
	5,00	118	
	10,00	113	
RbCl	—	96	

и из общих соотношений термодинамики поверхностных явлений Гиббса для двухкомпонентной системы. В общем случае:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2, \tag{2,2}$$

μ_i — химические потенциалы компонентов.

Если c_i — объемные концентрации, а v_i — эффективные объемы молекул, то

$$\Sigma c_i v_i = 1. \tag{2,3}$$

По (2,2) и (2,3), как показали Адам и Гугенхейм [2],

$$v_1\Gamma_1 + v_2\Gamma_2 = 0. \tag{2,4}$$

Из (2,4) и (2,2) находим:

$$d\sigma = -\Gamma_1\left(d\mu_1 - \frac{v_1}{v_2}\, d\mu_2\right). \tag{2,5}$$

Но по (2,3) для идеальной системы

$$d\mu_2 = kT\,\frac{v_1 dc_1}{1 - c_1 v_1}, \tag{2,6}$$

следовательно, из (2,5) и (2,6)

$$d\sigma = -kT\Gamma_1\,\frac{v_2 - v_1 v_2 c_1 + v_1^2 c_1}{v_2(1 - v_1 c_1)\,c_1}\,dc_1, \tag{2,5'}$$

откуда истинная адсорбция Г равна

$$\Gamma_1 = -\frac{v_2(1 - v_1 c_1)}{v_2 - v_1 v_2 c_1 + v_1^2 c_1}\cdot\frac{c_1}{kT}\,\frac{\partial\sigma}{\partial c_1}. \tag{2,7}$$

При малых c, как легко убедиться, первый множитель очень близок к единице и

$$\Gamma \approx -\frac{c_1}{kT}\,\frac{\partial\sigma}{\partial c_1}. \tag{2,7'}$$

Подставляя (2,1) и (2,5) и интегрируя, получаем:

$$\sigma = \sigma_2 - \frac{kT\delta}{v_1 v_2}\left[v_2 - \frac{v_1 - v_2}{e^{\Delta} - 1}\right]\ln\left[1 + (e^{\Delta} - 1)v_1 c_1\right] - \frac{kT\delta}{v_2}(v_1 - v_2)\,c_1. \tag{2,8}$$

Так как индексы 1, 2 произвольны, мы можем написать:

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{kT\delta}{v_1 v_2}\left[v_1 - \frac{v_2 - v_1}{e^{\Delta'} - 1}\right]\ln\left[1 + (e^{\Delta'} - 1)v_2 c_2\right] - \frac{kT\delta}{v_1}(v_2 - v_1)\,c_2. \tag{2,8'}$$

Сочетания (2,8) и (2,8') приводят к другим формулам, выражающим σ через σ_i обоих компонентов. Для так называемых регулярных растворов ($v_1 = v_2$)

$$\sigma = \sigma_2 - \frac{kT\delta}{v}\ln\left[1 + (e^{\Delta} - 1)\,vc\right]. \tag{2,9}$$

При $c_1 = \frac{1}{v_1}$, т. е. для чистого первого компонента:

$$\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{kT\delta}\,v = \frac{\gamma}{kT}(m_2 - m_1); \tag{2,10}$$

$$\sigma_2 = \frac{\gamma v}{\delta}\,m_2;\quad \sigma_1 = \frac{\gamma v}{\delta}\,m_1; \tag{2,11}$$

близкое к этому соотношение было выведено Жуховицким [3]. Уравнения (2,10) и (2,11) не могут быть точными, так как константа γ должна быть различной для веществ 1 и 2, даже при полном геометрическом тождестве молекул, поскольку она будет пропорциональна их моменту (заряду, дипольному моменту и т. п.). Это делается ясным, если исходить из формулы (2,8'), так как тогда мы получаем:

$$\sigma_2 = \frac{\gamma' \varrho}{\delta} m_2; \quad \sigma_1 = \frac{\gamma' \varrho}{\delta} m_1. \tag{2,11'}$$

Особенно легко убедиться в этом, если воспользоваться подробным выводом уравнения (2,1), данным одним из авторов в 1934 г. [4].

Следовательно, по (2,8) в общем случае:

$$\sigma = \sigma_2 - a \ln (1 + bc) - Ac, \tag{2,8''}$$

где

$$a = \frac{kT\delta}{\varrho_1 \varrho_2} \frac{\varrho_2 e^{\Delta} - \varrho_1}{e^{\Delta} - 1}; \quad b = (e^{\Delta} - 1)\varrho_1; \quad A = \frac{kT\delta}{\varrho_2} (\varrho_1 - \varrho_2) \tag{2,12}$$

и

$$a + \frac{A}{b} = \frac{kT\delta}{\varrho_1}. \tag{2,13}$$

Заметим, что константа A может быть положительной ($\varrho_1 > \varrho_2$) и отрицательной ($\varrho_1 < \varrho_2$).

§ 3. Перейдем к анализу экспериментального материала с точки зрения соотношений, выведенных в § 2. Если воспользоваться (2,8''), то оказывается, что часть изотермы, относящаяся к малым концентрациям, может быть вполне удовлетворительно вычислена по уравнению (2,8'') с отрицательным A, остальная часть — по тому же уравнению с положительным A. Отсюда мы можем с известной степенью вероятности заключить, что поверхностно-активным при малых концентрациях является компонент с меньшим молярным объемом, а при бо̀льших с бо̀льшим. По Ходакову [7] радиус иона SO_4^{--} равен $2{,}98 \cdot 10^{-8}$, поэтому его объем больше объема иона Cl^-, радиус которого равен $1{,}81 \cdot 10^{-8}$. Но обобщенный момент $Cl^- m_{Cl} = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-10}}{1{,}81 \cdot 10^{-8}} = 2{,}65 \cdot 10^{-2}$ меньше, чем обобщенный момент $SO_4^{--} m_{SO_4} = \frac{4{,}82 \cdot 10^{-10}}{2{,}98 \cdot 10^{-8}} = 3{,}25 \cdot 10^{-2}$, поэтому Cl^- будет поверхностно-активным по отношению к SO_4^{--}. При больших концентрациях, т. е. за «площадкой», ход кривой передается уравнением (2,8'') с положительными A, соответствующими $\varrho_1 > \varrho_2$. Поскольку радиусы ионов Na, K, Rb, Cs больше радиуса иона Li, мы можем считать, что в этой области концентраций поверхностно-активными являются именно эти ионы. Подтверждением этого являются также и результаты, полученные нами для систем: $Na_2SO_4 + NaJ$, $Na_2SO_4 + NaCl$, $K_2SO_4 + KCl$ и $LiCl + RbCl$ (рис. 5, 6), поскольку, как мы уже говорили, в первых трех системах имеются небольшие «площадки», а в последней эта площадка отсутствует. Однако толкование первой части изотермы $\sigma = f(c)$ и $\Gamma = F(c)$, как обусловленных адсорбцией только Cl, а второй как обусловленной адсорбцией щелочного катиона, было бы чрезмерным упрощением, что ясно из кривых σ рис. 2 и кривых адсорбции рис. 7. Эти рисунки показывают, что σ и Γ отличаются для различных солей очень резко, причем изменения эти имеют такой же характер, как и в области больших концентраций. Влияние это может быть прямое — через адсорбцию самого катиона, или косвенное — через изменение константы Δ. Мы думаем, что в основном можно говорить именно о косвенном влиянии, хотя константа Δ (см. табл. 7) мало изменяется от Na к Cs.

Таблица 7

Вещество	Δ	t °C
Li_2SO_4 + NaCl	0,00776	—
+ KCl	0,00776	—
+ RbCl	0,00734	900
+ CsCl	0,01413	—

Таблица 8

Ион	$m \cdot 10^2$
Li	6,21
Na	4,87
K	3,58
Rb	3,20
Cs	2,90
J	2,21
Cl	2,66
SO_4	3,25

Положение максимума адсорбции и его величина, как это выведено в первом сообщении [1], определяются уравнениями:

$$\Gamma_э = \delta\left(e^{\frac{\Delta}{2}} - 1\right), \tag{3,1}$$

$$c_э = \frac{1}{v_1\left(e^{\frac{\Delta}{2}} + 1\right)}, \tag{3,2}$$

$\Delta = \frac{\gamma}{kT}(m_2 - m_1)$. (3,1) и (3,2) показывают, что при росте разности $m_2 - m_1$ величина максимума увеличивается, а положение смещается

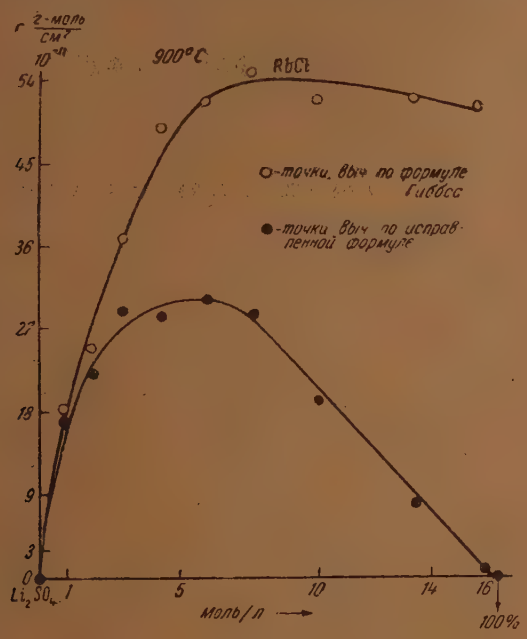


Рис. 8

в область меньших концентраций, что подтверждается нашими данными, если считать, что $m_2 - m_1 = (m_2^- - m_1^-) + (m_2^+ - m_1^+)$, т. е. учитывать разности обобщенных моментов и катиона и аниона (табл. 8).

Таблица 9

t °C	Соль	c $\frac{моль}{л}$	$\Gamma \cdot 10^{11}$ $\frac{г \cdot моль}{см^2}$	$\Gamma \cdot 10^{11}$ $\frac{г \cdot моль}{см^2}$ выч. по формуле (2, 7)
900	$Li_2SO_4 + NaCl$	0,023	1,5	—
		0,067	4,5	—
		0,135	5,5	—
		0,230	5,2	—
		0,320	≈ 0	—
	$Li_2SO_4 + RbCl$	0,012	5,3	5,3
		0,034	6,4	6,4
		0,067	6,1	6,1
		0,112	≈ 0	≈ 0
		0,157	3,5	3,5
		0,270	8,9	8,7
		0,890	18	17
		1,960	25	22
		3,01	37	29
		4,39	39	28
		6,10	49	30
		7,76	55	28
		10,10	52	19
		13,63	51	8
		15,90	40	1
		16,30	0	0
	$Li_2SO_4 + CsCl$	0,006	4,0	—
		0,017	8,0	—
		0,034	7,9	—
		0,067	0,7	—

Таблица 10

t °C	Соль	c $\frac{моль}{л}$	$\Gamma \cdot 10^{11}$ $\frac{г \cdot моль}{см^2}$	$\Gamma \cdot 10^{11}$ $\frac{г \cdot моль}{см^2}$ выч. по формуле (2,7)
900	$Li_2SO_4 + NaCl$	0,92	11	10
		2,06	18	17
		3,23	22	20
		4,88	28	24
		7,06	32	26
		9,38	39	28
		13,24	38	22
		19,60	50	15
		24,30	57	4
		25,40	0	0
	$Li_2SO_4 + KCl$	0,90	18	17
		2,01	22	20
		3,09	27	23
		4,58	36	28
		6,49	41	28
		8,38	51	30
		11,32	50	22
		15,89	48	9
		18,90	96	4
		19,60	0	0

В области больших концентраций Г было вычислено по (2,7); рис. 8 показывает, что полученные по (2,7) значения сильно отличаются от вычисленных по (2,7). Все кривые для Γ_1 качественно вполне подчиняются уравнениям (3,1) и (3,2), т. е. $\Gamma_э$ растет и смещается в область больших концентраций при увеличении разности $m_2 - m_1$ (рис. 9, табл. 9, 10).

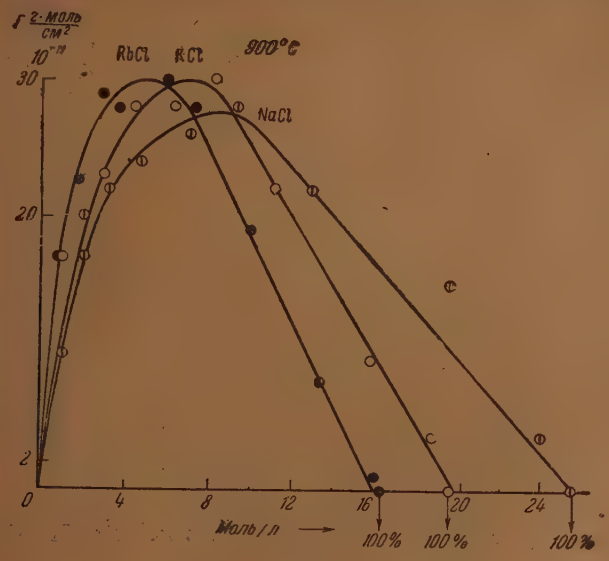


Рис. 9

Интересно, что $\Gamma_э$ очень близки друг к другу. Таким образом, исходя из предположения о том, что при малых концентрациях поверхностно-активным является анион Cl^-, а при больших — катионы Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, и разбивая кривую $\sigma = f(c)$ на две части, к первой из которых применяется уравнение:

$$\sigma = \sigma_2 - a_1 \ln(1 + b_1 c) + A_1 c, \qquad (2,8''\alpha)$$

а ко второй:

$$\sigma = \sigma_2 - a_2 \ln(1 + b_2 c) - A_2 c; \qquad (2,8''\beta)$$

Таблица 11

Вещество	$X = \frac{моль}{л}$	$\delta_{эксп}$	$\delta_{выч.}$ Шишковский	$\pm\Delta$ Шишковский	$\sigma_{теор}$	$\Delta_{теор}$	t °C	Постоянные a	b	A
Li_2SO_4	0	224	—	—	—	—	900	177	2,6	−9,5
$Li_2SO_4 + NaCl$	0,045	221	221	0	221,4	−0,4				
	0,090	218	218,3	−0,3	219,1	−1,0				
	0,180	214	213,3	+0,7	215,0	−1,0				
	0,270	212	209,2	+3,0	211,7	+0,3				
	0,360	212	205,3	+7,0	208,7	+3,0				
$Li_2SO_4 + CsCl$	0,012	216,5	217,0	−0,5	217,6	−1,1	900	51	85	−51
	0,023	211,5	213,4	−2,0	214,5	−3,0				
	0,045	206,5	203,8	−0,3	209,0	−2,5				
	0,090	206,0	203,0	+3,0	207,0	−1,0				
	0,181	205,0	197,0	+8,0	206,0	−1,0				

мы можем удовлетворительно передать весь ход кривой в изученных нами системах Li_2SO_4 + Na, K, Rb, CsCl. Полученные для малых концентраций по уравнению (2,8'' α) результаты для NaCl, CsCl на Li_2SO_4 при 900° даны в табл. 11, для больших концентраций NaCl, KCl, RbCl, CsCl в табл. 12, 13 и на рис. 10. Согласие экспериментальных и теоретических значений σ в большинстве случаев является вполне удовлетворительным. Результаты для системы LiCl + RbCl даны в табл. 14 и на рис. 11. Значение констант *a*, *b*, *A* для всех солей и обеих областей даны в табл. 11, 12, 13, 14.

Таблица 12

Вещество	$X \frac{моль}{л}$	$\sigma_{эксп}$	$\sigma_{выч}$ Шишковский	$\pm\Delta$ Шишковский	$\sigma_{теор}$	$\pm\Delta_{теор}$	t °C	Постоянные *a*	*b*	A
Li_2SO_4 + NaCl	0,36	212,5	214,5	— 2,5	214,1	—1,6	900	116,8	1,68	1,10
	1,82	198,4	195,5	+ 2,9	193,5	+4,9				
	5,94	168,0	173,0	— 5,0	166,5	+1,5				
	10,58	147,9	159,3	—11,4	147,7	+0,2				
	17,08	130,9	151,0	—20,1	132,0	—1,1				
	25,46	109,5	141,4	—31,0	113,4	—3,9				
Li_2SO_4 + KCl	0,36	210,1	209,0	+ 1,1	208,4	+2,7	900	139	2,18	1,70
	0,54	201,3	204,0	— 2,7	203,1	—2,8				
	1,06	197,3	193,0	+ 4,3	191,2	+6,1				
	1,81	182,5	182,5	— 0,0	179,4	+3,1				
	6,46	145,6	153,5	— 7,9	142,6	+3,0				
	7,44	140,6	150,3	— 9,7	137,7	+2,9				
	9,32	127,6	145,5	—17,9	129,7	—2,1				
	10,36	122,9	142,0	—19,1	124,5	—1,6				
	11,25	117,3	137,0	—19,7	118,0	—0,7				
	14,19	103,9	134,0	—25,1	110,0	—1,1				
	17,28	97,2	129,2	—32,0	100,2	—3,0				
	18,34	95,9	127,4	—31,5	96,4	—0,5				
	19,85	91,4	125,0	—34,1	91,7	—0,3				

Таблица 13

Вещество	$X \frac{моль}{л}$	$\sigma_{эксп}$	$\sigma_{выч}$ Шишковский	$\pm\Delta$ Шишковский	$\sigma_{теор}$	$\pm\Delta_{теор}$	t °C	Постоянные *a*	*b*	A
Li_2SO_4 + RbCl	0,17	208,4	213,0	— 4,6	212,7	—4,3	900	156,4	2,69	1,80
	0,36	202,4	204,3	— 1,9	203,7	—1,3				
	0,54	194,3	198,0	— 3,7	197,0	—2,7				
	1,78	173,6	173,0	+ 5,6	170,0	+3,6				
	3,58	154,9	155,6	— 0,7	149,2	+5,7				
	5,25	139,9	145,0	— 5,1	135,5	+4,4				
	6,95	126,2	138,0	—11,8	125,5	+0,7				
	10,17	105,0	123,6	—18,6	105,2	—0,2				
	16,27	83,0	113,6	—30,2	84,2	—1,2				
Li_2SO_4 + CsCl	0,17	205,4	207,2	— 1,8	206,8	—1,4	900	141	5,28	2,40
	0,36	193,2	195,8	— 2,6	194,9	—1,7				
	0,55	189,3	188,0	+ 1,3	186,7	+2,6				
	1,88	163,9	160,7	+ 3,2	156,2	+7,7				
	8,20	100,2	124,0	—24,0	104,0	—3,8				
	14,35	72,0	109,1	—37,0	74,1	—2,1				

Уравнение (2,9) позволяет также (табл. 15) и рис. 12 рассчитать σ и для системы $NaNO_3$ + KCH_3CO_2, изученной нами ранее [5], хотя молярные объемы $NaNO_3$ (v_{NaNO_3} = 44,6) и CH_3CO_2K ($v_{KCH_3CO_2}$ = 71) не равны.

Мы уже неоднократно отмечали, что адсорбция в растворах проходит через максимум, как это, впрочем, следует из самого ее определения, данного Гиббсом:

$$\Gamma = \delta (c_s - c).$$

Интересно отметить, что адсорбция, вычисленная по уравнению (2,7), не только проходит через максимум, но пересекает ось концентраций при концентрациях, соответствующих чистому второму компоненту.

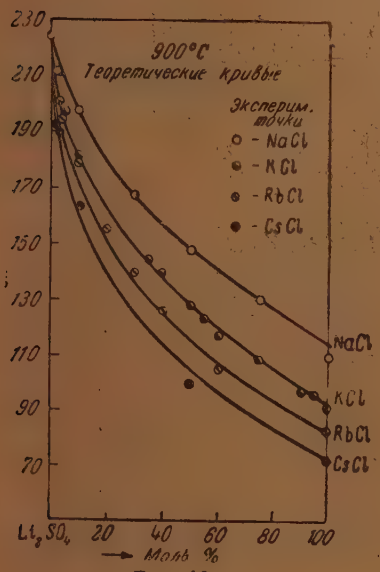


Рис. 10

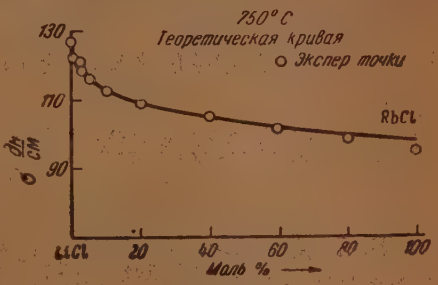


Рис. 11

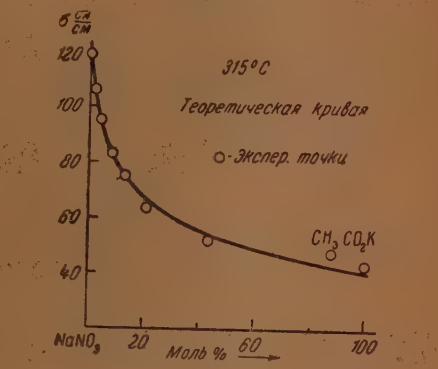


Рис. 12

Легко показать, что $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1}$ всегда конечно при $c \to \frac{1}{v}$; действительно, по (2,1)

$$\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} = \delta \left[\frac{e^{\Delta}}{1 + (e^{\Delta} - 1) v_1 c_1} - \frac{e^{\Delta} v_1 c_1 (e^{\Delta} - 1)}{[1 + (e^{\Delta} - 1) v_1 c_1]^2} - 1 \right], \tag{3,3}$$

$$\lim \left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} \right)_{c_1 = \frac{1}{v_1}} = -\delta \frac{(e^{\Delta} - 1)}{e^{\Delta}} = -\delta (1 - e^{-\Delta}),$$

очевидно, что максимальное значение $\left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} \right)_{c_1 = \frac{1}{v}}$ равно $-\delta$ (при $\Delta = \infty$) и минимальное равно нулю (при $\Delta = 0$), т. е. оно растет при увеличении активности, определяемой разностью обобщенных моментов $\Delta = \frac{\gamma}{RT}(m_2 - m_1)$.

А. В. Киселев сообщил нам, что по его данным для адсорбции из растворов на твердых поверхностях всегда также наблюдается максимум адсорбции Г, после которого кривая практически линейно падает к нулю

Таблица 14

°C	Соль	X $\frac{моль}{л}$	$\sigma_{эксп}$	$\sigma_{теор}$	$\pm\Delta_{теор}$	$\pm\Delta$ Шишковский	$\sigma_{выч}$ Шишковский	Постоянные a	b	A
750	LiCl	0	127	—	—	—	—	22,7	5,40	0,44
	LiCl + RbCl	0,17	124	124,1	−0,1	−0,2	124,2			
		0,33	122	122,5	−0,5	−0,6	122,0			
		0,66	121	120,1	+0,9	+0,6	120,4			
		0,99	119	119,0	0	−0,4	119,4			
		1,65	117	116,5	+0,5	−0,1	117,1			
	LiCl + RbCl	3,10	113	113,3	−0,3	−1,6	114,6			
		5,70	110	109,5	+0,5	−2,0	112,0			
		9,75	106	106,0	0	−4,0	110,0			
		12,90	102	102,9	−0,9	−4,6	108,6			
		15,20	99	101,0	−2,0	−8,8	107,8			
		17,10	96	99,0	−3,0	−7,8	107,4			

Таблица 15

Вещество	X $\frac{моль}{л}$	$\sigma_{эксп}$	$\sigma_{выч}$ Шишковский	$\pm\Delta$ Шишковский	t °C	Постоянные a	b	A
$NaNO_3 + CH_3CO_2K$	0,194	110,4	111,0	−0,6	315	120,9	2,16	0
	0,389	106,4	106,1	+0,3				
	0,940	94,9	93,7	+1,2				
	1,850	83,6	82,2	+1,4				
	2,700	75,0	75,1	−0,1				
	4,300	62,7	65,7	−3,0				
	7,600	51,5	53,6	−2,1				
	13,800	48,0	41,0	+7,0				
	14,170	42,0	40,0	+2,0				

при $c = \frac{1}{\varphi}$; аналогичный ход наблюдается и у нас для Г, вычисленного по (2,7) рис. 8. Это объясняется тем, что Γ_{max} для сильно поверхностно-активных веществ мало отличается от максимальной поверхностной концентрации $c_{s\,max}$ и при дальнейшем изменении концентрации остается практически постоянным. Поэтому ход кривой с большим приближением передается уравнением:

$$\Gamma = \delta c_s - \delta c = A - \delta c. \qquad (3,4)$$

Таким образом, развиваемые одним из нас теоретические представления, а прежде всего представление об обобщенных моментах для ионов, равных $-\frac{z\varepsilon}{r}$, где z — валентность, ε — элементарный заряд, а r — кристаллографический радиус, позволяют объяснить качественно, а в некоторых случаях и количественно, все явления, наблюдаемые при изучении поверхностных явлений в смесях расплавленных солей.

ВЫВОДЫ

1. Изучено поверхностное натяжение систем Li_2SO_4 + Na, K, Rb, CsCl, что с полученными ранее данными дает полную картину изменений поверхностного натяжения от 0 до 100%. Во всех этих системах наблю-

далось в области малых концентраций образование «площадок», т. е. областей, где поверхностное натяжение практически не зависит от концентрации.

2. Для выяснения механизма образования «площадок» изучено поверхностное натяжение системы Li_2, Na_2, $K_2SO_4 + RbCl$, $Na_2SO_4 + NaCl$, $Na_2SO_4 + NaJ$, $K_2SO_4 + KCl$ в области малых концентраций п. а. компонента и $LiCl + RbCl$ от 0 до 100%. Образование площадки наблюдалось во всех системах с различными анионами ($SO_4^{\cdot\cdot}$, Cl^-, J^-) независимо от катионов. При тождестве анионов (система $LiCl + RbCl$) площадка отсутствовала.

3. Полученные результаты позволяют предположить, что при различии анионов начальная часть изотерм поверхностного натяжения (до конца площадки) и первый адсорбционный максимум связаны с адсорбцией аниона.

4. Дан вывод уравнения, позволяющего вычислять в близких к идеальным растворам истинную адсорбцию. Интеграцией этого уравнения получено уравнение для поверхностного натяжения, переходящее для регулярных растворов в уравнение Шишковского.

5. Выведенное уравнение передает весь ход изотерм поверхностного натяжения для изученных систем при принятии предположения о преимущественной адсорбции аниона при малых концентрациях.

6. Кривые для истинной адсорбции, вычисленные по предположенному уравнению, пересекаются с осью концентраций при 100% и имеют после максимума почти линейный ход, что также объяснено с теоретической точки зрения.

Московский государственный университет
Лаборатория физики растворов

Поступила
18 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова, Журн. физ. хим., **21**, 707, 1947.
2. Adam a. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. A, 139, стр. 1933.
3. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим., **18**, 214, 1944.
4. В. К. Семенченко, Успехи химии, 3, вып. 5, 1934.
5. В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова, Журн. физ. хим. **21**, 613, 1947.
6. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., **3**, 285 (1932), **60**, 177, 1932.
7. Ю. В. Ходаков, Элементы электростатической химии, Химиздат, 1932.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И СПИРТОВ

Е. П. Чернева, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий

Измерение поверхностного натяжения позволяет определить термодинамические свойства поверхностных растворов.

В работах Лангмюра [1], Фрумкина [2], Фольмера [3] и других монослой трактовался на основе уравнения состояния двумерного газа. Такое рассмотрение не дает возможности охватить концентрированные растворы и не вполне отвечает действительности, в особенности для водных растворов низших членов гомологического ряда спиртов. Термодинамическую трактовку монослоя как раствора развил Батлер [4]. Однако выбранное им стандартное состояние не позволило ему провести абсолютный расчет поверхностного натяжения и дать общий метод, рационально охватывающий различные физические модели поверхностного раствора. Выбор в качестве стандартного состояния для растворенного вещества поверхностного слоя чистого компонента привел одного из нас к абсолютному расчету поверхностного натяжения во всей области концентраций и позволил сформулировать две предельные картины монослоя [5]. Согласно одной из них, отвечающей потенциальной теории, коэффициенты активности в объемном и поверхностном растворе одинаковы. Но другой раствор в поверхностном слое является идеальным, несмотря на сильные отклонения в объемном растворе. Второй предельный случай отвечает водным растворам поверхностно-активных веществ (спирты). Вследствие ориентации молекул спирта (поверхностно-активного вещества) поверхностный слой представляет собой раствор подобного в подобном, что и ведет в основном к устранению отклонений от идеальности. Однако выполнение законов идеальных растворов при всех концентрациях требует независимости от концентрации энергии взаимодействия растворенного вещества с подкладкой и независимости энергии взаимодействия адсорбированных молекул между собой от заполнения поверхностного слоя.

Для низших членов гомологического ряда спиртов абсолютный расчет, основывающийся на идеальности поверхностного слоя, хорошо передает опытные данные [5]. Это показывает, что отклонения от сделанных физических предположений не велики и частично компенсируются. Представлялось важным выяснить, насколько эта закономерность является общей для других гомологических рядов и до какого члена ряда она соблюдается.

Для решения первого вопроса нами были выбраны кислоты. При этом мы измерили активности в водных растворах низших членов гомологического ряда кислот, так как такие данные отсутствовали в литературе. Для решения второго вопроса были выбраны спирты. Активность в объемном растворе для членов гомологического ряда спиртов от C_4 до C_8 находилась по данным их растворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты. Все кислоты (уксусная, пропионовая и масляная) перегонялись на дестилляционной колонке. Для опытов бралась узкая фракция, перегонявшаяся в пределах 0,5°. Уксусная кислота, кроме того, подвергалась многократному фракцио-

нированному вымораживанию. Масляная кислота предварительно очищалась переведением ее в кальциевые соли с последующим их разложением соляной кислотой [6]. Температуры плавления уксусной и масляной кислот соответствовали литературным данным. Однако основным критерием чистоты полученных нами кислот мы считаем совпадение поверхностного натяжения их разбавленных водных растворов с надежными литературными данными (см. ниже). Этот критерий был выбран ввиду того, что следы примесей, вредные для нашей работы, должны особенно сказываться на поверхностном натяжении разбавленных водных растворов.

Методика. Парциальная упругость пара кислот в водных растворах определялась динамическим методом. Для насыщения азота парами исследуемого раствора применялся прибор, отличавшийся только в деталях от описанного в работе М. С. Вревского [7]. Он состоял из трех последовательно соединенных шариков. Тщательно очищенный азот в каждом шарике проходил через раствор в виде мелких пузырьков. В прибор наливалось 250—300 см³ раствора. При определении упругости пара кислот применялся прибор меньшего размера, примерно на 100 см³. Насыщенный парами кислот азот проходил через две последовательно соединенные склянки Дрекселя с $^1/_{10}$ N растворами щелочи. Количество поглощенной кислоты находилось по разности титрованием. Раствор во второй склянке оставался без изменений. Количество пропущенного азота находилось по весу воды, вытесняемой из склянки Мариотта азотом. Соединение всех частей прибора осуществлялось посредством шлифов и кранов. Прибор помещался в термостате, температура в котором в течение всего опыта поддерживалась постоянной с помощью терморегулятора с точностью $\pm 0{,}05°$. Для предотвращения конденсации трубка, соединяющая основной прибор с поглотительными склянками, нагревалась на несколько градусов выше, чем температура термостата. При проведении опытов отмечалось барометрическое давление и высота уровней растворов в поглотительных склянках Дрекселя и воды в бутыли Мариотта. Азот обычно пропускался со скоростью 300 см³/час.

В контрольных опытах скорость потока азота уменьшалась в два раза. Ввиду того что кислоты в парах ассоциированы, динамические измерения не дают непосредственно величин парциального давления кислот. Из опытных данных первоначально рассчитывалось давление (P) в предположении полной диссоциации. Расчет проводился по формуле:

$$P_{\text{мм}} = \frac{10^{-4} \cdot n \cdot T_{\text{к}} \cdot p_{\text{п}} 62\,370}{V p_{\text{м}}}, \tag{1}$$

$$p_{\text{п}} = p_{\text{ат}} + \frac{h_2}{13{,}6} - p^{\text{т}}_{\text{H}_2\text{O}} - p^{\text{т}}_{\text{к}},$$

$$p_{\text{м}} = p_{\text{ат}} - \frac{h_1}{13{,}6} - p^{\text{к}}_{\text{H}_2\text{O}};$$

$T_{\text{к}}$ — температура комнаты, V — объем воды, $p_{\text{ат}}$ — атмосферное давление, $p^{\text{к}}_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров в бутыле Мариотта, $p^{\text{т}}_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды раствора, h_1 — высота воды в бутыли Мариотта, h_2 — суммарная высота растворов щелочи в двух поглотительных склянках.

Результаты опытов с кислотами и их водными растворами приводятся в табл. 1. Эти данные являются средними из нескольких опытов. Наибольшее отклонение от среднего составляет 5%. В первой колонке дается молярная доля кислоты в растворе, а во второй давление P, вычисленное по формуле (1), т. е. в предположении полной диссоциации. Значение остальных колонок этой таблицы будет указано ниже.

Вычисление активности кислот. Определению констант равновесия ассоциации кислот в парах посвящено более десятка работ. Уксусная кислота исследовалась многократно и разными методами. Более старые работы обрабатывались еще Гиббсом [8]. Полученные данные имели противоречивый характер. Крайние значения, найденные различными авторами, отличались примерно в два раза. На основании этих работ нельзя было выбрать ни надежного значения константы равновесия для данной кислоты, ни сделать заключение об измении констант в гомологическом ряду. Только после работ Мак Дугалла [9, 10] и Риттера и Симонса [11] мы располагаем надежными данными для вычисления активностей уксусной и пропионовой кислот по измерениям упругости пара их водных растворов. В упомянутых работах исследовались изотермы

Таблица 1

Уксусная кислота. Температура 25°

N_2	P	a_2	γ	f	p	$p_{ст}$
0,0505	0,920	0,144	2,86	0,394	—	—
0,0511	0,951	0,147	2,88	0,402	—	—
1,000	26,97	1,000	1,000	2,23	14,57	15,54

Пропионовая кислота. Температура 55°

N_2	P	a_2	γ	f	p	$p_{ст}$
0,0297	4,35	0,274	9,22	—	3,26	—
0,0743	9,22	0,444	5,98	—	6,36	—
1,000	40,50	1,000	1,00	—	23,23	23,17

Масляная кислота. Температура 55°

N_2	P	a_2	γ
0,0297	5,67	0,626	21,10
0,130	8,21	0,796	6,14
1,000	11,91	1,000	1,00

pV этих кислот в довольно широком интервале изменения давления. Из данных этих авторов следует, что константа

$$K_p' = \frac{p_{H_2A_2}}{p^2_{HA}}, \qquad (2)$$

вычисленная в предположении наличия только димера и мономера и справедливости законов идеальных газов, не остается постоянной, а значительно изменяется с давлением. Так, K_p для уксусной кислоты равняется 1,84 мм$^{-1}$ при 3 мм и 2,40 мм$^{-1}$ при 15 мм (температура 25°). Несмотря на то, что изотермы пропионовой кислоты в работе Мак Дугалла [10] не доведены до насыщения, в этом случае имеет место еще более значительное изменение константы K_p от 0,235 мм$^{-1}$ при 3 мм до 0,377 мм$^{-1}$ при 18 мм (температура 55°). В работах указанных авторов делается предположение об образовании в парах тримеров и тетрамеров и вычисляются соответствующие константы. Однако так как образование полимеров выше двух сомнительно по стерическим соображениям, то при термодинамических расчетах правильнее не пользоваться этими представлениями для экстраполяции и интерполяции опытных данных. Поэтому мы проводили расчеты, основываясь прямо на реальных изотермах pV. Для уксусной кислоты в работе МакДугалла [9] имеется изотерма pV, охватывающая интервал давлений от 3 мм до 15 мм (упругость пара кислоты p_s = 15,54 мм). Для пропионовой кислоты в его работе имеются изотермы только при температурах от 50 до 65°. Наши измерения с пропионовой кислотой проводились при 55°, так как изотерма при 50° может быть менее надежно

проэкстраполирована до p_s, а изотермы при 60 и 65° охватывают малый интервал относительных давлений. Константа K_p при низких давлениях мало изменяется с p и при понижении давления стремится к определенному пределу. Это предельное значение, найденное для уксусной кислоты по работе Мак Дугалла [9], хорошо совпадает со значением, экстраполированным по данным работы Риттера и Симонса [11], в которой измерения проводились при высоких температурах.

Обозначив K_p предельное значение K_p', получаем уравнение состояния идеального диссоциирующего газа в следующем виде:

$$pV = \frac{RT}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{4K_p + 1}}\right). \tag{3}$$

Пусть β будет разница между объемом идеального газа $V_{ид}$, вычисленным по уравнению (3), и объемом V_p, занимаемым при том же давлении реальным газом, отклоняющимся по тем или иным причинам от уравнения (3). Тогда, исходя из известного уравнения, дающего изменение летучести с давлением:

$$RT\,d\ln f = (V_{ид} - \beta)dp, \tag{4}$$

приходим после ряда преобразований к следующему уравнению для вычисления активности кислоты в растворе

$$\lg a = \lg \frac{p_{HA}}{p_{HA}^S} + \frac{\int_p^{p_s} \beta dp}{2{,}303RT}, \tag{5}$$

где p — общее давление кислоты при данной концентрации раствора, а p_{HA} и p_{HA}^S — давления мономера над раствором и кислотой, вычисленные при принятом значении константы. p_{HA} — парциальное давление мономера равняется

$$p_{HA} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\,p, \tag{6}$$

где $\alpha = \frac{1}{\sqrt{4K_p + 1}}$.

Окончательный результат, т. е. величина активности, не зависит от точности экстраполяции константы K_p до нулевого давления. Таким образом, для точного вычисления активности необходимо знание изотермы ассоциирующего реального газа от давления, отвечающего величине парциальной упругости над раствором кислоты, до упругости ее насыщенного пара. Для уксусной кислоты имелась изотерма практически во всей области давлений. Для случая пропионовой кислоты нам пришлось экстраполировать опытную изотерму от 18 мм до упругости насыщенного пара кислоты. Эта экстраполяция была произведена как с помощью величин β, так и пользуясь отношением $R = (PV)_p/(pV)_{ид}$; $(pV)_{ид}$ находилось по уравнению (3). Принимая условно летучесть кислоты равной парциальному давлению мономера при $p = 3$ мм (наинизшее давление, до которого доходят опытные изотермы), получаем для летучести, отнесенной к этому стандартному состоянию:

$$\lg f = \lg p_{HA} + \int_3^p \beta dp. \tag{7}$$

Мы не пользовались известным правилом о постоянстве β для вычисления абсолютной летучести ввиду того, что оно здесь недостаточно обосновано. Ясно, что для вычисления активности это значения не имеет. Для вычисления величины p мы находили, при каком значении p объем V, занимаемый молем кислоты, вычисленный по изотерме и из величин P, совпадали. V находилось, пользуясь как значением R, так и β, методом последовательных приближений. Изложенный метод вычислений является стро-

гим и устраняет неопределенность относительно того, каким значением K_p надо пользоваться при вычислении активности. Так, например, как указывалось выше, K_p для пропионовой кислоты при $p = 3$ мм равняется 0,235, а при $p = 180$ мм $K_p = 0{,}377$.

Для масляной кислоты в литературе нет изотермы pV. Однако сопоставление уксусной и пропионовой кислот при 50—65° (экстраполяция к другим температурам не надежна ввиду узости интервала) и уксусной и масляной кислот выше 100° показывает, что K_p (при нулевом давлении) близки для соседних членов гомологического ряда.

Мы приняли для масляной кислоты K_p равным пропионовой. В нашем случае это допущение не может внести значительной ошибки при вычислении активности, так как ввиду большого значения коэффициента активности парциальное давление кислоты над раствором только в два раза меньше, чем давление чистой кислоты. Неточность в значении K_p больше влияет на абсолютную величину парциальных давлений, чем на значение активности. Поэтому в случае масляной кислоты мы не приводим данных, относящихся к самим величинам давления или летучести.

В табл. 1 в третьем столбце приводятся рассчитанные указанным выше способом активности кислот в растворах. В четвертом столбце даются значения коэффициентов активности $\gamma = \frac{a_2}{N_2}$; 5, 6 и 7-й столбцы этой таблицы содержат данные (для кислот) по летучести и общей упругости пара по нашим динамическим измерениям и по литературным данным. Данные столбцов (7) приводятся для сопоставления. Упругость пара уксусной кислоты дается по новой работе Мак Дугалла [9], а пропионовой по Справочнику физико-химических величин (старые данные [13]). Следует принять во внимание, что на сходимость цифр столбцов 6 и 7 влияют ошибки трех различных измерений (определение статистической упругости пара, динамические измерения и определение изотермы pV для паров кислот).

В работах Мак Дугалла и Блюмера [14], Фреденгагена и Либстера [15] проведены измерения динамическим методом упругости пара уксусной кислоты при 25°. При обработке данных они пользовались старым неправильным значением константы диссоциации. В табл. 2 приводятся

Таблица 2

Уксусная кислота

N_2	a_2	γ	
0,0188	0,153	2,98	[15]
0,0502	0,388	2,83	
0,0204	0,163	2,92	[14]
0,0425	0,302	2,61	

их данные, пересчитанные нами. Активность первых четырех членов гомологического ряда нормальных кислот в их водных растворах измерялась также в работе Джаколоне, Аккасина и Карнези [16]. Однако методика и обработка результатов измерения в этой работе неправильны.

В работе Джонса и Бари [17] содержатся хорошие криоскопические данные по активностям водных растворов уксусной, пропионовой и масляной кислот. Данные для уксусной кислоты были пересчитаны Файксом и Гаркинсом [18] на температуру 25° С. Активности пропионовой и масляной кислот не могут быть пересчитаны на температуру 55° ввиду отсутствия в литературе необходимых данных. Мы воспользовались крио-

скопическими данными для вычисления абсолютных активностей в разбавленных растворах, которые не были по ряду соображений измерены на опыте. Активность вычислялась по формуле $a_2 = Ka_2^m$, где a_2^m — активность по криоскопическим данным. Значение K находилось по измеренной нами активности кислоты в наиболее разбавленном растворе. Для пропионовой и масляной кислот пришлось принять, что K не зависит от температуры. Это эквивалентно допущению, согласно которому отношение коэффициентов активности для двух концентраций в разбавленном растворе не зависит от температуры. Это, конечно, вносит известную ошибку при вычислении активностей в разбавленных растворах.

Для уксусной кислоты по данным упомянутых выше работ (табл. 2) K было найдено равным 0,0517 и 0,0486 (Мак Дугалл) и 0,0526 и 0,0538 (Фреденгаген и Либстер). По нашим данным K для двух растворов равняется 0,0543 и 0,0549, среднее $K = 0,0546$. При вычислении коэффициентов активностей уксусной кислоты мы приняли K равным 0,0527 (среднее из всех значений). Для пропионовой кислоты среднее K по данным для активности более разбавленного раствора равняется 0,175; для масляной кислоты $K = 0,442$. На эти коэффициенты мы умножали значения криоскопических активностей, вычисленных Файксом и Гаркинсом [18] по измерениям Джонса и Бари [17]. Рассчитанные таким образом данные используются в табл. 3.

Таблица 3

Уксусная кислота. Температура 25°

N_2	a_2	$\Delta\sigma_{выч}$	$\Delta\sigma_{оп}$
0,00346	0,0106	3,2	3,0
0,00724	0,0222	6,3	6,1
0,0141	0,0425	10,4	10,3
0,0365	0,104	18,6	19,1
0,0699	0,184	25,0	24,4
1,000	1,000	(45,1)	45,1

Пропионовая кислота. Температура 55°

N_2	a_2	$\Delta\sigma^{55}_{выч}$	$\Delta\sigma^{55}_{оп}$	$\Delta\sigma^{25}_{оп}$	$\Delta\sigma^{25}_{оп}$ [18]
0,00225	0,0243	6,2	4,9	7,1	7,0
0,00465	0,0493	9,3	9,3	11,7	11,6
0,00976	0,101	17,4	15,9	18,5	18,3
0,0297	0,274	30,1	27,8	29,6	29,5
0,0743	0,444	37,4	34,2	37,21	36,7
1,000	1,000	(43,8)	44,0	—	—

Масляная кислота. Температура 55°

N_2	a_2	$\Delta\sigma^{55}_{выч}$	$\Delta\sigma^{55}_{оп}$	$\Delta\sigma^{25}_{оп}$	$\Delta\sigma^{25}_{оп}$ [18]
0,00127	0,0375	8,9	9,5	12,3	12,1
0,00444	0,127	20,3	21,1	24,2	24,7
0,00966	0,263	29,9	30,6	33,6	34,0
0,0297	0,626	43,6	38,8	—	—
0,130	0,7.6	47,7	40,9	—	—
1,000	1,000	44,0	44,0	—	—

Измерение поверхностного натяжения. Измерение поверхностного натяжения кислот и их водных растворов проводилось по методу наибольшего давления пузырьков на приборе Ребиндера. Растворы готовились весовым путем, и их состав контролировался титрованием. Наиболее разбавленные растворы разводили из концентрированных. Относительно поверхностного натяжения растворов уксусной кислоты при 25° имеются точные данные Файкса и Гаркинса [18]. Они приводятся в табл. 3. Наши измерения совпадали с их данными. Поверхностные натяжения растворов пропионовой и масляной кислот при 55° по нашим измерениям приводятся в столбце 4 этой таблицы.

Для сравнения с данными Файкса и Гаркинса [18] мы проводили измерения и при 25°. Наши данные приводятся в столбце 5, а указанных выше авторов в столбце 6. Это сопоставление позволяет судить о чистоте препаратов. Значение остальных столбцов этой таблицы поясняется ниже. Поверхностные натяжения пропионовой и масляной кислот приводятся по справочнику Физико-химических величин [19] и Ландольта [20] (экстраполировано к 55° по данным Тиммерманса и Генно-Ролан).

Расчет поверхностного натяжения растворов. При сформулированных выше предположениях об идеальности монослоя поверхностное натяжение раствора равняется:

$$\sigma = \sigma_1 + n_{01} RT \ln \frac{x_1}{a_1}. \tag{8}$$

Величина $\frac{x_1}{a_1}$ находится путем решения уравнения

$$\frac{x_1}{a_1} = \left(\frac{1 - x_1}{a_2}\right)^{\gamma} C, \tag{9}$$

где

$$C = \exp \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n_{01} RT} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{A_1}{A_2}$$

x_1 — молярная доля воды в поверхностном слое, σ_1 и σ_2 — поверхностные натяжения воды и кислоты, $n_{01} (= 1/A_1)$ — число молей воды на 1 см² поверхности, A_1 и A_2 — площади молекул воды и кислот в поверхностном слое. Для A_1, A_2 и γ мы взяли значения, принятые ранее для спиртов [5] ($\gamma = 0{,}5$, $A_2 = 20{,}5$ Å²). A_2 определяется площадью, занимаемой ориентированной углеводородной цепью. Различия в опытных A_2 спирта и кислоты не велики. Результаты расчета для всех кислот приводятся в табл. 3 (столбец 3). Сравнение столбцов 3 и 4 показывает, что в области разбавленных растворов расчет передает экспериментальные данные с точностью опыта. В области более концентрированных растворов для пропионовой, а особенно для масляной кислоты, наблюдается существенное расхождение между расчетом и опытом.

Таблица 4

M	$\Delta\sigma_{выч}$	$\Delta\sigma_{оп}$
0,000117	2,2	—
0,000235	3,5	0,4
0,000469	6,2	3,3
0,000938	11,4	7,3
0,00188	18,2	13,4
0,00376	26,5	19,4
0,00753	36,7	27,9
0,0151	44,4	37,0

В табл. 4 сопоставляются результаты расчета поверхностного натяжения для гептиловой кислоты с опытом. (Данные Гаркинса и Кинга [24].) Активность вычислялась по данным растворимости [12] и была принята пропорциональной концентрации недиссоциированной части кислоты. Для всех концентраций вычисленные значения много больше опытных. Особенно сильные расхождения имеют место в области разбавленных растворов. Аналогичные отношения имеют место для гомологического ряда спиртов.

Для отношения Γ/c^* (где Γ — адсорбция в моль/см², c^* — концентрация в молях на см³) из формул (8) и (9) следует для области бесконечно разбавленного раствора:

$$\Gamma/c^* = \frac{2n_{02}\cdot 10^3}{C^2\cdot 55{,}51}\gamma_2, \qquad (10)$$

где все величины имеют прежнее значение.

В табл. 5 сопоставляются вычисленные по этой формуле отношения Γ/c^* (столбец 3) с найденными на опыте по наклону кривой $\sigma - c^*$ в начале координат (столбец 4).

Таблица 5

Название спирта	γ	$\Gamma/c^*_{выч}$	$\Gamma/c^*_{оп}$	$\Delta\sigma_{выч}$	$\Delta\sigma_{оп}$	$\sigma_1-\sigma_2$
Метиловый	1,51	0,56	0,45			50,1
Этиловый	3,48	1,25	1,32			49,6
Пропиловый	12,5	4,33	4,00			49,0
Бутиловый	46,5	15,5	11,20			48,2
Амиловый	219	69,3	36,0	53,2	44,6	47,2
Гексиловый	903	276	105	52,6	42,9	46,5
Гептиловый	3560	1050	300	52,0	41,2	45,8
Октиловы	12300	3528	900	51,6	39,4	45,2

В столбцах 5 и 6 сопоставляются вычисленные и опытные значения поверхностного натяжения насыщенных $\sigma_н$ растворов спиртов в воде. В столбце 7 приводятся по данным разных авторов [20, 21] значения $\sigma_1-\sigma_2$, использованные при вычислении C. В этой таблице Γ/c^* и $\sigma_н$ взяты из работы Аддисона [22], коэффициенты активности по работе Батлера и сотрудников [23], а также рассчитаны из данных растворимости спиртов по работе Аддисона.

Расчеты показывают, что поверхностный раствор является идеальным (в смысле активности в монослое) для кислот и спиртов, содержащих не больше четырех атомов углерода. Начиная с амилового спирта, наблюдается расхождение теории и опыта, которое для дальнейших членов гомологического ряда делается очень большим.

Укажем основные физические причины идеальности поверхностного слоя водных растворов первых членов гомологического ряда поверхностно-активных веществ и отклонений от идеальности в случае растворов дальнейших членов этого ряда. Наибольший интерес представляет область разбавленных растворов. Рассмотрим разницу свободной энергии молекулы поверхностно-активного вещества в монослое чистой жидкости и разбавленного водного раствора. При этом рационально в духе лангмюровского принципа независимого действия рассматривать отдельно энергетическое взаимодействие поверхностно-активной группы и неполярного «хвоста». Для низших членов ряда взаимодействие неполярных «хвостов» молекул в поверхностном слое чистой жидкости между собой и «хвостами» молекул подкладки играет вообще малую роль. Таким образом, энергия молекулы в монослое чистой жидкости в основном определяется взаимодействием полярных групп с подкладкой, в частности водородной связью. При переходе молекул из монослоя чистой жидкости в поверхностный слой чистой воды энергия взаимодействия полярной группы существенно не изменяется. При таком переходе резко изменяется только энергия взаимодействия неполярной части молекулы, т. е. ее «хвоста». Однако последнее взаимодействие вообще мало. Частично пренебрежение взаимодействием «хвостов», повидимому, компенсируются неучетом взаимодействия «хвостов» с поверхностью воды. В духе лангмюровского принципа независимого действия поверхностное натяжение опре-

деляется природой группы, выходящей на поверхность. Поэтому поверхностное натяжение участка, занятого поверхностно-активным веществом, равняется поверхностному натяжению этого вещества. Поскольку для первых членов ряда основную роль играет взаимодействие полярных групп, то расчет, основанный на такой картине, при учете энтропии раствора приводит к правильным результатам. Для дальнейших членов ряда удельный вес взаимодействия «хвостов» молекул возрастает и начинает играть основную роль в энергии взаимодействия. В этом случае имеют место значительные отклонения поверхностного раствора от идеального, и расчет перестает передавать опытные данные.

Трактовка поверхностного слоя водных растворов дальнейших членов гомологического ряда поверхностно-активных веществ требует рассмотрения энергии взаимодействия молекул между собой и отклонения энтропии поверхностного раствора от величин, отвечающих идеальному раствору, в том числе и изменения энтропии отдельных молекул. Такой анализ явится предметом следующей статьи.

ВЫВОДЫ

1. Измерены упругости пара и поверхностные натяжения водных растворов уксусной, пропионовой и масляной кислот.

2. На основе этих и литературных данных с учетом отклонения паров от законов идеальных газов и ассоциации их рассчитана зависимость активностей этих кислот от концентраций.

3. Проведенная на основе этих измерений и расчетов термодинамическая трактовка поверхностного слоя показала, что зависимость активностей компонентов от концентрации отвечает законам идеальных растворов.

4. Термодинамическая трактовка высших спиртов (от амилового до октилового) показала наличие значительных отклонений в поверхностном растворе от законов идеальных растворов. Указаны физические причины выполнимости законов идеальных растворов для низших членов и невыполнимости для высших членов гомологического ряда.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **39**, 1883, 1917.
2. Frumkin A. ZS. phys. Chem., **116**, 502, 1925.
3. Volmer M., ZS. phys. Chem., **115**, 253, 1925.
4. Butler J. A. V., Proc. Roy. Soc., A, **145**, 348, 1932.
5. Жуховицкий А. А., Журн. физ. хим., **17**, 314, 1943; **18**, 214, 1944.
6. Bielstein, Handbuch d. org. Chem., **2**, 266.
7. Вревский М. С., ЖРФХО, **54**, 360, 1923.
8. Gibbs J. W., Am. Journ. of Science, **18**, 277, 371, 1879.
9. Mac Dougall F. H., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2585, 1936.
10. Mac Dougall F. H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3420, 1941.
11. Ritter H. L. a. Simons J. H., J. Am. Chem. Soc., **67**, 757, 1945.
12. Ralston A. W. a. Hoerr, Org. Chem., 7, 546, 1942.
13. Справочник физ.-хим. величин, V, 372,
14. Mac Dougall F. H. a. Blumer, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2236, 1933.
15. Fredenhagen K. u. Liebster H., ZS. phys. Chem., A, **162**, 449, 1932.
16. Giacalone A., Accascina F., Carnesi G., Gazzetta Chimica Italiana, 72, 109, 1942.
17. Jones a. Bury, Phil. Mag., (7), 4, 48, 1927.
18. Fowkes F. a. Harkins W. D., J. Am. Chem. Soc., **62**, 3377, 1940.
19. Справочник физ.-хим. величин, X, 26, 49, 50,
20. Landolt, III Erg.-B., 206,
21. Colloid Symposium, VI, 25, 1928.
22. Addison C. C., J. Chem. Soc., London, 98, 1945.
23. Butler J. A. V., Thomson a. Maclennan, J. Chem. Soc., London, 674, 1933.
24. Справочник физ.-хим. величин, X, 53.

ПРИНЦИП АНСАМБЛЯ И АГГРАВАЦИИ В КАТАЛИЗЕ

III. О НАДСТРУКТОРНОМ ФАКТОРЕ АКТИВНОСТИ (ЭФФЕКТ АГГРАВАЦИИ В КАТАЛИЗЕ И КИНЕТИКЕ)

Н. И. Кобозев

Вопрос о связи между химической активностью и структурой был впервые поставлен Н. А. Меншуткиным и с тех пор постоянно привлекает внимание исследователей. Эта связь в настоящее время установлена для всей области химических превращений — от кинетических и каталитических процессов до биохимических явлений (действия ферментов, гормонов, алкалоидов, витаминов и т. п.). Последняя область дала особенно много примеров исключительно резкого влияния строения на активную функцию вещества и ее интенсивность. «Фермент подходит к субстрату, как ключ к замку» — этот афоризм Э. Фишера выражает ту высокую степень структурной избирательности, с которой наука впервые столкнулась в явлениях биокатализа.

Однако дальнейшее развитие учения об активных структурах, вопреки ожиданиям, стало не усиливать, а развенчивать «структурный фатум» в учении об активных структурах. Многочисленные работы по строению и активности простетических ферментных групп, ферментных моделей, органических катализаторов, гормонов, витаминов и их имитаторов показали, что активная функция вещества, — в том числе и каталитическая и биокаталитическая, — отнюдь не столь жестко связана с его структурой. Наоборот, почти во всех случаях обнаруживается довольно широкая структурная область, внутри которой вещество не утрачивает своей активной функции, но лишь повышает или понижает ее интенсивность*. На это явление — «изофункциональности структур» до сих пор не обращалось должного внимания и при истолковании результатов на первый план обычно выдвигалось значение чисто структурных факторов.

Разделение этих двух факторов и анализ надструктурных, т. е. физико-химических условий активности является главной задачей настоящей работы.

Согласно развиваемой концепции [2,3], активная структура может быть представлена как сочетание специфически действующей группы — «активного ансамбля», определяющего характер активной функции молекулы, и менее или вовсе неспецифической части — «аггравирующего балласта», влияющего на уровень этой активности:

$$\text{Активная структура} = \boxed{\text{активный ансамбль}} \cdot [\text{аггравирующий балласт}]$$

Свойства активного ансамбля управляются структурными закономерностями, свойства аггравирующей части подчинены более общим физико-химическим правильностям.

Эффект аггравации заключается в том, что при данном «структурном ансамбле» активность молекулы (например в качестве катализатора) имеет общую тенденцию расти с усложнением ее аггравирующей части.

---

* Возможность очень сильного упрощения структуры без уничтожения ее активной функции, лишь со снижением ее интенсивности, находит яркую иллюстрацию в работах Робинсона с сотр. [1] по эстрогенной (гормональной) активности стильбена и более простых оксифенильных производных

За меру аггравации в первом приближении может быть взят молекулярный вес или число атомов в аггравирующем балласте (M_B или N_B). Первая величина имеет то преимущество, что в ней понижен статистический вес атомов H, при обычных температурах энергетически не паритетных с другими атомами в органических молекулах.

В первой части нашей работы [2] с помощью флуктуационного анализа было произведено разделение каталитически активных структур на два основных типа: «тип ансамбля» и «тип аггравации». Оказалось, что к первому типу принадлежат обычные металлические контакты, как, например, Pt, Pd, Fe, Mo, проводящие такие каталитические процессы, как гидрирование ненасыщенных связей [3], [18] дегидрогенизацию циклов [4] и их гидрирование [18], катализ гремучего газа [18], синтез аммиака [2], гидрирование окиси углерода*.

Общий тип их структуры — это фиксированный ансамбль

$$\frac{(\Phi)_n}{[S]}.$$

В этом классе элементарных катализаторов не наблюдается сколько-нибудь заметных явлений аггравации активными группами и носителем.

Ко второму, аггравационному типу принадлежат ионные и сложномолекулярные катализаторы, проявляющие окислительные функции биохимического значения, — осуществляющие мобилизацию молекулярного кислорода:

$$O_2 + Ac \rightarrow 2AcO \text{ (оксидазный процесс)},$$

и иммобилизацию активного кислорода перекиси:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \text{ (каталазный процесс)}.$$

К этому типу относятся ионы $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, гемин, адсорбированные активными поверхностями (углем, силикагелем).

Общий структурный тип этих катализаторов:

$$\left|\overline{\Phi_1}\right| \cdot \left[S\right] \text{ (для элементарных ионов)}$$

$$\left|\overline{\Phi_1}\right| \cdot \left[B_x\right] \text{ (для сложных молекул, например гемина)}$$
$$\left[S\right]$$

Здесь $\left|\overline{\Phi_1}\right|$ — активный ион, $[B_x]$ — аггравирующий балласт, $[S]$ — аггравирующая поверхность.

Разделение активных структур на «тип ансамбля» и «тип аггравации» было положено в основу структурной классификации катализаторов, изложенной в нашей второй статье [3]. Там же была отмечена общая тенденция, согласно которой переход от типа ансамбля к типу аггравации в общем совпадает с переходом от синтетических структур к естественным**.

---

* Гидрирование CO до метана по реакции $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ должно итти на тех же трехатомных ансамблях железа, что и синтез аммиака. На это указывает тот факт, что CO хорошо гидрируется на промотированном железе, поверхность которого практически полностью покрыта ансамблями $\left|\overline{Fe_3}\right|$, цементированными окисью аллюминия.

** «Принцип аггравации» сейчас уже перестает быть специальным принципом построения биокатализаторов и начинает проникать в область промышленного катализа. Так, например, исследование алюмосиликатного катализатора, произведенное Грязновым, Коробовым и Фростом [6] методом теории ансамблей, показало, что катализатор Удри по своему типу относится к тому же классу адсорбционно-аггравиро-

(См. нашу работу об эффекте аггравации в ряду биологически активных веществ [5].) Наиболее типичные и исследованные формы каталитической аггравации обнаруживаются среди окислительных катализаторов группы железа (а также меди и других металлов) и среди декарбоксилирующих аминов, которые здесь и будут разобраны в первую очередь.

Эффект аггравации для окислительных катализаторов группы железа

Для всех трех окислительных функций железа — каталазной, оксидазной и пероксидазной — найдены отчетливые аггравационные эффекты. Наиболее изучена с этой стороны каталазная функция, для которой можно построить аггравационный ряд, идущий от элементарного иона $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (I) к молекулярно аггравированному железу, гемину (II); далее к гемину, комплексно аггравированному азоциклами (имидазолом, пиперидином) (III); затем к гемину, адсорбционно аггравированному неорганическими носителями (например, $\frac{\text{гемин}}{\text{уголь}}$) (IV), и, наконец, к естественному ферменту, каталазе, — к гемину, аггравированному специфическим белком (V). Эти четыре ступени аггравации неорганического железа поднимают его активность почти в миллиард раз (табл. 14). Пероксидазная функция железа исследована с этой стороны гораздо слабее, но и здесь удалось найти значительные активирующие эффекты при комплексообразовании гемина с имидазолом и его сульфопроизводными, дающими возрастание пероксидазной активности гемина до 14,5 раз (Лангенбек).

Яркий пример молекулярной аггравации иона $Fe^{\cdot\cdot}$ при оксидазном процессе представляет сильная активация железа в растворе окси- и кетокислотами, найденная Виландом [7]. Уже небольшая добавка этих кислот в десятки раз повышает активность иона $Fe^{\cdot\cdot}$, дающего с этими кислотами комплексы. Этот случай молекулярной аггравации может быть изображен так:

$$[CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH]_{102}$$

или

$$\boxed{Fe^{\cdot\cdot}_1}\cdot[HOOC\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot COOH]_{46}$$

или

$$[HOOC\cdot C(OH):C(OH)\cdot COOH]_{148}$$

или

$$[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH]_{164}$$

В этом случае аггравирующая масса значительно уступает пиррольному балласту гемина, в соответствии с чем эффект аггравации здесь ниже (в среднем 15-кратное усиление активности).

Шпитальским, Петиным и Коноваловой [8] было обнаружено явление отчетливой активации каталазной функции ионов $[Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}]$ в растворе под влиянием стабилизатора перекиси Мерка, видимо, принадлежащего к ряду барбитуровой кислоты. Перегонка перекиси уничтожала этот эффект, доходивший до 3-кратного усиления активности.

Это явление, несомненно, общей природы с отмеченным выше эффектом, может быть выражено так:

$$\left\{\begin{matrix}\text{молекулярно-}\\ \text{аггравированный}\\ [Fe^{\cdot\cdot\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}]\text{-ион}\end{matrix}\right\}:\boxed{Fe^{\cdot\cdot\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}}\cdot\left[\begin{matrix}\text{барбитуровая}\\ \text{кислота (?)}\end{matrix}\right]_{75}$$

ванных структур: $\boxed{(Al_2O_3)_1}\cdot[S_{SiO_2}]$, что и биологически-активные вещества. Не случайно, вероятно, также и наметившееся еще в предвоенные годы тяготение к той же области у Митташа, Франкенбургера и др.

Повидимому, к тому же классу аггравационных эффектов нужно отнести активирующее действие окиси аллюминия на Fe_2O_3 и Fe_3O_4, установленное Эккелем [9] для окисления CO, и мною и Блох [10] — для каталазной функции Fe_3O_4. Как нами было показано, повышенной активностью (в 4—5 раз) обладает поверхностный комплекс $Fe_3O_4 \cdot Al_2O_3$, который можно трактовать как молекулярно аггравированную окись железа:

$$\overline{\left|\begin{matrix} Fe_3 \\ O_4 \end{matrix}\right|} \cdot [Al_2O_3].$$

Приведенные данные позволяют составить представление об аггравационной функции в случае окислительной (каталазно-оксидазно-пероксидазной) активности железа.

Таблица 1

Эффект аггравации при окислительной активности железа

Катализатор	Окислительная функция	Мол. вес аггравирующего балласта M_B	Усиление активности относительно иона $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ a/a_0
Каталаза (гемин+белок)	Каталазная	?	$5 \cdot 10^3$
Гимин+поверхность	Каталазная	?	5200
Гемин+имидазол	Каталазная	608	1300
Гемин	Каталазная	523	650
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$+окси-кетокислоты	Оксидазная	150	15
$Fe_3O_4+Al_2O_3$	Каталазная	102	4,5
$[Fe^{\cdot\cdot\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}]$+стабилизатор	Каталазная	~ 75	3
Гемин+сульфоимидазол	Пероксидазная	123	14,5 (относительно гемина)

Из рис. 1*, на котором изображены эти данные в координатах $\lg \frac{a}{a_0}$ по M_B, отчетливо видно, что окислительно-каталитические функции железа

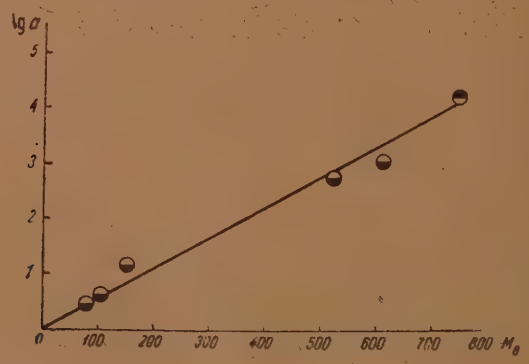


Рис. 1. Эффект аггравации при окислительной активности $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ - иона

подчиняются показательному закону аггравации, т. е. тому же закону, что и активность биогенных веществ:

$$a = a_0 e^{\frac{M_B}{80}} \quad (\text{коэффициент аггравации } \beta = {}^1/_{80}).$$

* Значком ◒ показана точка пероксидазной активности, отложенная относительно гемина.

Таким образом, наиболее каталитически-активные формы железа — это формы аггравированные, и именно к этим формам принадлежат все железосодержащие окислительные ферменты — каталаза, пероксидаза, дыхательный гемин — фермент, цитохром, гемоглобин.

Их активная структура может быть выражена общей формулой

$$\left\{\boxed{Fe_1^{\cdots}\cdot(N_4)}\,\Big|\,:\,\begin{matrix}[C_{34}H_{35}O_5]\\ [S_{\text{белок}}]\end{matrix}\right\}_n.$$

Специфичность разных ферментов геминовой группы будет определяться характером белкового аггравитора ($S_{\text{белок}}$), типом геминового ансамбля — величиной n (например, по нашим данным в случае гемина

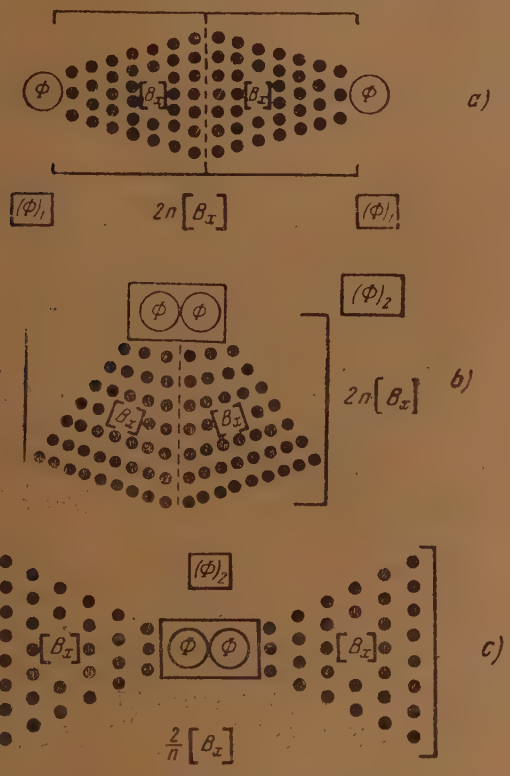


Рис. 2. Структура протогенов:

a) — структура из сильно удаленных протогенов, сцепленных молекулярными балластами *b*) — структура из ассоциированных протогенов и балласта; *c*) — структура из ассоциированных протогенов

на угле каталазно активны только единичные молекулы гемина) и характером ориентации гемина (вообще, аггравированной структуры) на поверхности белка, причем здесь могут образоваться по меньшей мере три различные структуры, изображенные на рис. 2.

a) Структуры из сильно удаленных протогенов, сцепленных молекулярными балластами и поэтому как бы удваивающих этот балласт; это случай не столько ассоциации в ансамбль, сколько взаимной аггравации.

b) Структуры из ассоциированных протогенов и балластов — образование сильно аггравированного ансамбля.

c) Структура из ассоциированных протогенов — образование ансамбля с более или менее аддитивной аггравацией каждого протогена.

В специфичности ферментов с общей простетической группой описанный эффект ориентации может играть определяющую роль.

Хотя в отношении других металлов материал несравненно беднее, чем для железа, все же он позволяет установить несомненно аггравированный характер активных структур в случае магния (хлорофилл), меди (гемоцианин), марганца, ванадия (кровяные пигменты некоторых моллюсков и асцидий — Гриффит, Генце), цинка (комплексы с гормонами, витаминами и ферментами — Бертрам).

Ярким примером аггравационной активации металла может служить исключительная окислительная (и полемеризационная) активность природного органического соединения марганца — марганцевого фермента (содержится в смоле японского дерева *Rhus vernicifera*), намного превосходящая активность обычных сиккативов — олеатов Mn, Pb, Co (при окислении масел).

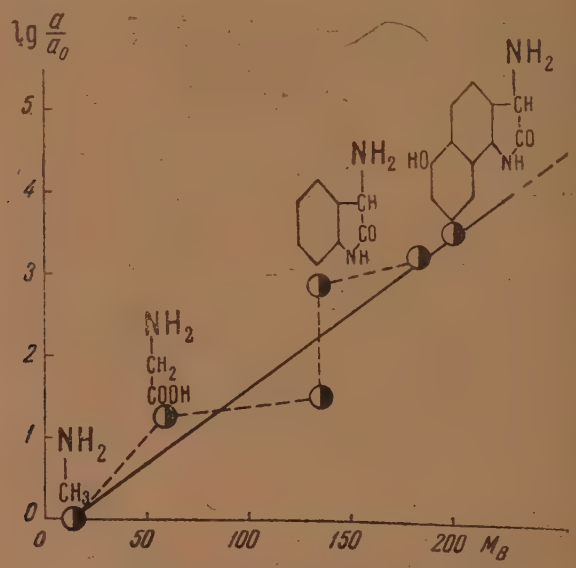
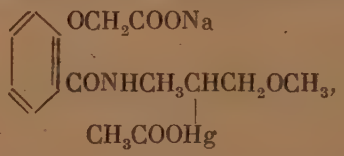


Рис. 3. Эффект аггравации NH_2 группы при декарбоксилирующем действии аминов

К явлениям того же порядка относится открытое в нашей лаборатории [11], при гидратации ацетилена по Кучерову, сильное каталитическое действие ртутно-органического препарата «Меркузала»



значительно превышающего активность неорганической ртути.

Таким образом, можно определенно сказать, что высокоаггравированная структура есть характерная форма биологически активных металлов, также как ассоциированная структура («ансамбль») — характерная форма металлических контактов.

Эффект аггравации в ряду декарбоксилирующих аминов

В этом ряду большой интерес для катализа представляют аминные модели карбоксилазы, изученные Лангенбеком [12]. Взяв за основу метиламин и постепенно усложняя его структуру, он получил резкое возра-

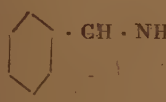
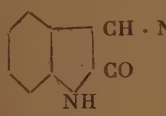
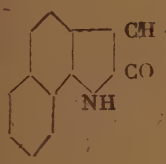
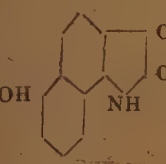
стание каталитической (декарбоксилирующей) активности аминов (при отщеплении CO_2 от кетокислот) (табл. 2).

Как видно из таблицы, в ряду этих аминов вполне отчетливо проявляется «принцип аггравации», и их активная структура может быть выражена общей формулой:

$$\boxed{(NH_2)_1} \cdot \left[B_x\right]$$

Таблица 2

Эффект аггравации при декарбоксилирующей активности аминов

Катализатор	Формула	Тип структуры	Относит. активность	
			Num	Lg
Метиламин	CH_3NH_2	$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[CH_3\right]_{15}$	1	0
Гликоколь	$HOOCCH_2 \cdot NH_2$	$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[C_2H_3O_2\right]_{59}$	18	1,25
Фениламино-уксусная кислота		$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[C_8H_7O_2\right]_{135}$	30	1,477
Аминооксииндол		$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[C_8H_6NO\right]_{132}$	690	2,84
Аминонафтооксииндол		$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[C_{12}H_8NO\right]_{182}$	1 310	3,117
Оксиминонафтоксииндол		$\boxed{(NH_2)} \cdot \left[C_{12}H_8O_2N\right]_{198}$	3 000	3,48
Карбоксилаза		$\boxed{(NH_2)} \left\{ \begin{array}{l} [C_2H_{17}N_3O_7P_2]_{377} \\ [\text{белок}] \end{array} \right.$	$3 \cdot 10^7$	—

На рис. 3 данные табл. 2 представлены в координатах $\lg \frac{a}{a_0}$ по M_B. Несмотря на некоторые структурные «кники», показательный закон аггравации оправдывается и в этом случае с полной отчетливостью:

$$a = a_0 e^{\frac{M_B}{20}}.$$

Наряду с типом аггравации в активных соединениях азота широко представлены структуры «аминного ансамбля», примером которых могут служить различные полиамины. К числу их относится диаминтриметил-

циклопентан, каталитически ускоряющий образование нитрила из бензальдегида и HCN [13]. Его активная структура

$$\left|\overline{\begin{matrix}(NH)_2\\ H\end{matrix}}\right| \cdot \underset{111}{[C_8H_{15}]}.$$

указывает на принадлежность к типу слабо аггравированных «аминных ансамблей». При адсорбции на органическом волокне этот амин адсорбционно аггравируется носителем, увеличивая при этом активность в 120 раз и приобретая структуру

$$\left|\overline{\begin{matrix}(NH)_2\\ H\end{matrix}}\right| \cdot \begin{matrix}[C_8H_{15}]\\ [S_{\text{орг. волокно}}]\end{matrix}.$$

Таким образом, он показывает картину, аналогичную той, какую дает гемин на угле.

Определение коэффициентов аггравации физико-химических моделей каталазы и карбоксилазы позволяет произвести принципиальной важности расчет — определить, насколько должны быть аггравированы протогены (активные элементы) этих ферментов — $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ион и NH_2-группа, — чтобы ими была достигнута активность естественных ферментов. Расчет по аггравационному уравнению приводит к следующим положениям:

1. В случае каталазного действия для массы, аггравирующей ион $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, получается значение около 1740; таким образом, за вычетом аггравирующего балласта самого гемина на долю адсорбционной, белковой аггравации приходится $M_s = 1200$. Это отвечает молекулярному весу белкового комплекса, приходящегося на одну молекулу гемина (или один ион $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$), около 15000, т. е. дает величину как раз требуемого порядка! (Напомним, что в гемоглобине вес белкового комплекса на 1 моль гемина составляет 13400.)

2. В случае карбоксилазного действия расчет показывает, что группа NH_2 может достигнуть активности естественной карбоксилазы при аггравации балластом с массой около 420; эта величина не только по порядку, но и численно близка к аггравирующему балласту агона карбоксилазы — фосфорилированному витамину B_1 ($M_B = 377$)*.

Таким образом, количественный анализ эффекта аггравации в катализе приводит к фундаментальному выводу, что огромная активность естественных ферментов может быть количественно понята, как результат их высокой аггравации.

Этим самым создается непрерывный переход от простейших неорганических катализаторов к естественным ферментам и от этих последних к другим высокоактивным, биогенным структурам [5].

Конечно, наряду с эффектом аггравации все свое значение сохраняет и «активный ансамбль» молекулы, ее специфическая группа. Наиболее активные вещества и представляют сочетания избирательно активного ансамбля с мощной аггравацией [5].

Подводя краткий итог исследованию аггравационного эффекта в ряду каталитически активных, а также биологически активных [5] структур, можно сказать, что этот эффект является общим и основным механизмом создания как высокой каталитической активности, так и высокой активности природных веществ ферментного, гормонального и тому подобных типов. Вместе с этим важно отметить, что эффект аггравации наблюдается, начиная с самых простейших химических систем, вроде иона $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, метиламина и др. и, таким образом, безусловно не представляет какого-либо специально биологического явления. Это — эффект физико-химического характера, достигающий в сложных биологических системах лишь своего

* Таким образом, в случае карбоксилазы доля белковой аггравации значительно понижена по сравнению с каталазой.

наибольшего выражения. В этом убеждает не только сопоставление биологической и каталитической активности, но и материал по аггравационным явлениям в химической кинетике.

Эффект аггравации в химической кинетике

Структурные влияния в кинетике очень велики и усиливаются еще тем обстоятельством, что до сих пор предметом кинетического изучения являлись сравнительно простые молекулы, особенно чувствительные к изменениям структуры. Действительно, в то время как в области каталитической и биологической активности исследования дошло до структур с молекулярным весом порядка 600—700, с числом атомов >100, в химической кинетике эти пределы лежат ниже $M<140$ и $N<30$. Кинетика превращения высоко аггравированных структур пока еще проблема будущего. Кроме того, чисто стерические факторы, не играющие особой роли в катализе, так как там определяющим звеном обычно является мономолекулярный распад промежуточного продукта:

$$\text{промежуточный продукт} — [\underset{\text{катализатор}}{\Phi} \cdot \underset{\text{субстрат}}{Sub}] \rightarrow \Phi + \underset{\text{продукт реакции}}{Prod},$$

в химической кинетике играют выдающуюся роль.

Несмотря на это, в ряде случаев химической кинетики эффект аггравации, т. е. ускорение превращения молекул, с их усложнением выражен вполне отчетливо и даже с большей резкостью, чем при каталитических процессах. Наиболее ясные отношения здесь показывают мономолекулярные газовые реакции.

Таблица 3

Газовые мономолекулярные реакции *

Число атомов в молекуле N	Реакции разложения:	Энергия активиции q, kcal	$\lg K^0$	$\lg K_{7\ 50°K}$
3	Закиси азота	53	9,6	—5,7
7	Окиси этилена	52	—	—
9	диметилового эфира	58,5	13,2	—3,8
10	ацетона пропионового	68,5	15,2	—2,4 (среднее)
	альдегида	54,0	12,1	
	азометана	51,2	16,0	
	этиламина	43,4	9,5	
	В среднем для $N=10$	54,0	13,3	— 2,4
12	Окиси метил-этилового эфира	47	12,2	—1,4
15	метил-пропилового эфира	49	12,9	—2,5 (среднее)
	диэтилового эфира	53	11,5	
	В среднем для $N=15$	51	12,2	—2,5
16	Окиси метил-пропилового диамида	47,5	15,5	—1,7
22	азоизопропана	40,9	13,8	+2,0
26	изомеризация пинена	41,7	13,3	+1,2

* В таблице приведен список мономолекулярных газовых реакций, распределенных по группам, отвечающих числу атомов в превращаемых молекулах (в таблицу помещены случаи, отвечающие превращению соизмеримо прочных связей с достаточно высокой энергией активации (C — O, C — C, C — N, N — O), и не включен распад нестойких молекул с малой энергией активации и другим типом связей (N_2O_5, NO_2Cl).

На рис. 4 отложены средние значения энергий активации и логарифмы констант, отвечающих температуре 750° К ($\lg K_{750^\circ K}$), по числу атомов в молекуле. На рис. 5 те же данные (но в несколько иной группировке в соответствии с переходом к молекулярному весу) отложены по молекулярному весу. Из обоих этих графиков с полной отчетливостью видно наличие резкой активации молекул по мере их усложнения (аггравации). Так как эти данные охватывают большинство изученных мономолекулярных газовых реакций, то этот эффект приобретает общее значение для химической кинетики.

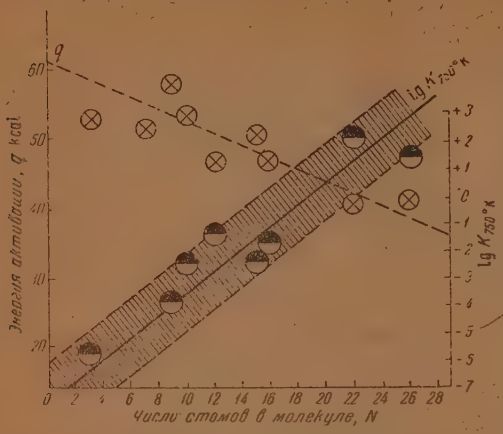


Рис. 4. Эффект аггравации при мономолекулярных газовых реакциях

Далее, можно видеть, что описанный «эффект аггравации» внешне выражается в снижении энергии активации (табл. 3).

Это явление соответствует эффекту аггравации в катализе: в моих работах по каталазному действию было установлено, что аггравация катализаторов также снижает именно их энергию активации.

Снижение энергии активации с аггравацией структур показывает, что эффект аггравации представляет явление структурно-энергетического характера.

Нужно также отметить вполне удовлетворительное соответствие изображенных данных показательному закону аггравации, т. е. расположение экспериментальных точек внутри прямолинейной «полосы» определенной ширины (см. ниже).

Данные табл. 3 могут быть представлены в виде следующих уравнений:

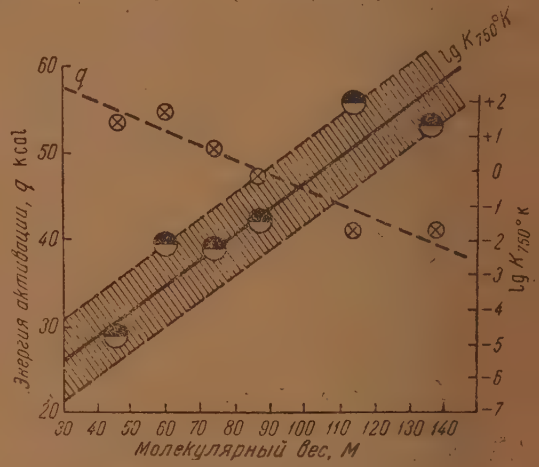


Рис. 5. Эффект аггравации при мономолекулярных газовых реакциях

$$\text{по молекулярному весу: } K^{\mathrm{I}} \approx 10^{-7,5}\, e^{\frac{M}{6}};$$

$$\text{по числу атомов: } K^{\mathrm{I}} \approx 10^{-7}\, e^{\frac{N}{1,05}}.$$

Таким образом, массовый коэффициент аггравации газовых мономолекулярных реакций разобранного типа составляет $\frac{1}{6}$, т. е. представляет собой очень большую величину по сравнению с коэффициентами для других процессов (катализ, биокатализ).

Падение энергии активации с M и N охватывается следующими уравнениями

$$\text{по молекулярному весу: } q^{\mathrm{I}} \approx 63\ 000 - M \cdot \frac{10^3}{6} \text{ кал},$$

$$\text{по числу атомов: } q^{\mathrm{I}} \approx 62\,000 - N \frac{10^3}{1{,}15} \text{ кал}.$$

Термический распад углеводородов*, принадлежащий к другому типу процессов, также показывает эффект аггравации, подчиняющийся общему закону (рис. 6).

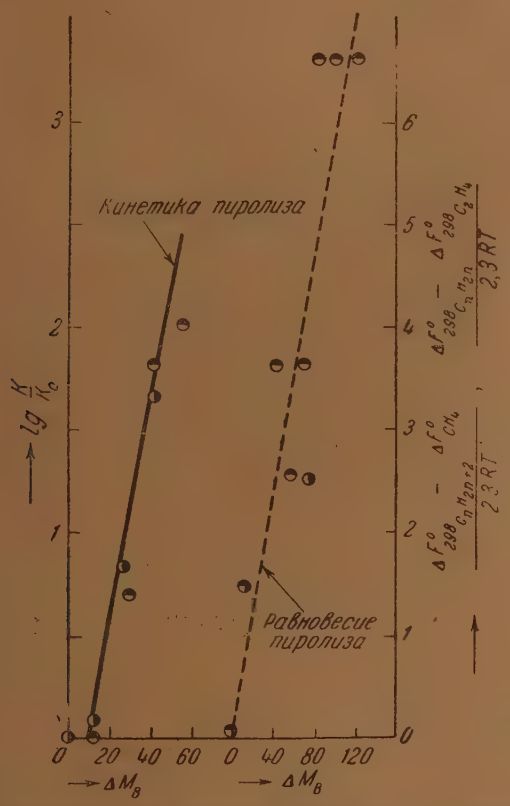


Рис. 6. Эффект аггравации при пиролизе углеводородов ⊖—парафины, ◑—олефины

Реакции в растворах сложнее по своей природе, в основном из-за сольватации реагирующих молекул, представляющей совершенно неконтролируемый фактор. Однако и здесь можно найти ряд примеров аггравационной активации молекул, следующих общему закону аггравации.

В табл. 4, 5, 6 приведены данные по влиянию аггравирующих групп а гидролиз бензилхлорида, замыкание лактоновых колец, взаимодействие аминов с этилбромидом.

* О пересчете данных см. [15], что касается сопоставления с равновесием — см. след. работу.

Таблица 4

Гидролиз замещенных бензилхлорида

$$C_6H_2(R_1R_2R_3)CHCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_2(R_1R_2R_3)CHO + 2HCl$$

(по данным Локка и Анзигера [13])

Вещество	Активность $^1/_{t^{1/2}} = K$	$\lg K/K_0$	$\lg K/K_0$ (средн.)	ΔM_B
Бензилхлорид	0,5	0	0	0
2-Метилбензилхлорид	1,1	0,34	1,0	14
3-Метилбензилхлорид	3,3	0,82		
4-Метилбензилхлорид	37,0	1,87		
2, 4, 6-Триметилбензилхлорид	400	2,90	2,9	42

На рис. 7, 8, 9 эти данные изображены в координатах $\lg \frac{K}{K_0}$ по ΔM_B*, причем во всех случаях наблюдается удовлетворительное следование показательному закону аггравации**.

Приведенных данных достаточно, чтобы продемонстрировать и в области химической кинетики главным образом в случае мономолекулярных

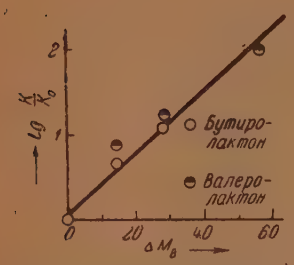


Рис. 7. Эффект аггравации при образовании лактонового кольца

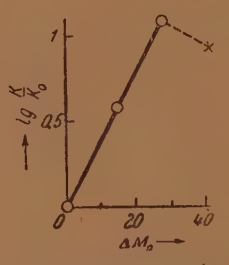


Рис. 8. Эффект аггравации при реакции замещенных аминов с бромистым этилом

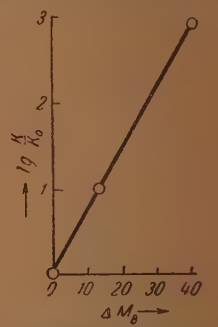


Рис. 9. Эффект аггравации при гидролизе хлористого бензила

процессов распада, наличие отчетливо выраженного эффекта аггравации, подчиняющегося тому же общему закону, что и аггравация каталитически и биологически активных структур.

Обсуждение результатов и выводы

Опытный материал в области катализа и химической кинетики, приведенный в настоящем исследовании, и аналогичные данные по биологической активности, сообщенные в нашей другой работе, с несомненностью доказывают существование, наряду со структурными факторами химической активности, особого надструктурного аггравационного эффекта, в сильнейшей степени влияющего на уровень этой активности. Соотношение этих двух факторов — структурного и аггравационного — схематически представлено на графике рис. 13.

---

* K_0 — константа скорости первого члена ряда, от которого отсчитываются активности и ΔM_B.

** Как факт, подтверждающий аггравирующую роль заместителей в разобранных случаях, отметим весьма близкую (почти тождественную) активность замещенных бутиривалеролактонов с одинаковым числом С-атомов и одинаковым молекулярным весом.

Таблица 5

Образование лактонового кольца

(по данным Себелиуса [16])

Вещество	Структурная формула	M	$K_{обр}$*	lg K	lg K/K_0	ΔM
γ-Бутиролактон	CH_2 CH_2 / CH_2 O CO	86	0,038	—1,42	0	0
α-Метилбутиролактон .	CH_2 $CH \cdot CH_3$ / CH_2 O CO	100	0,20	—0,7	0,72	14
δ-Валеролактон	CH_2 CH_2 / CH_2 CH_2 O CO	100	0,24	—0,62	0,80	
γ, γ-Диметилбутиролактон	CH_2 CH_2 / $C(CH_3)_2$ O CO	114	0,464	—0,332	1,09	28
δ-Метилвалеролактон .	CH_2 CH_2 / CH_2 CH O CO	114	0,560	—0,252	1,17	
β, δ, δ-Триметилвалеролактон	$CHCH_3$ CH_2 / CH_2 $C(CH_3)_2$ O CO	142	3,01	+0,480	1,9	56

* Чтобы по возможности избежать влияния стерических факторов, во всех случаях брались изомеры с наивысшими константами скорости.

Этот рисунок является обобщением экспериментальных графиков аггравации в области каталитической, кинетической и биологической активности.

Эти графики бывают двух типов: на одних активность монотонно возрастает с аггравацией структуры — к этому типу принадлежат разобранные каталитические процессы; на других активность проходит через довольно острый максимум — этот тип более характерен для биологического действия молекул.

Типичную кривую второго рода показывает, например, эстрогенная активность стильбена (рис. 10, построенный по данным Доддса, Гольберга, Лаусона и Робинсона [1] и взятый из нашей работы [5]).

Максимуму активности здесь отвечает образование скрепления из шести С-атомов между оксифенильными радикалами, т. е. образование структуры, приближающейся к естественному гормону — эстрадиолу.

Существенной особенностью приведенной кривой и ей подобных является несимметричность: рост активности (до максимума) происходит быстрее, чем ее падение после максимума.

Такую же картину дает и активность производных хинина [5].

Максимум активности отвечает образованию некоторой особенно активной структуры, возникновению как бы «структурного резонанса»,

Таблица 6

Реакция аминов с бромистым этилом (бимолекулярный процесс): $N(R_1R_2R_3) + C_2H_5Br$
(по данным Н. А. Меншуткина [17])

Амин	$K \cdot 10^2$	$\lg K/K_0$	ΔM_B
NH_3	124	0	0
$NH_2(CH_3)$	490	0,60	14
$NH(CH_3)_2$	1 534	1,094	28
$N(CH_3)_3$	1 053	0,930	42

удаление структуры от «резонансной формы» в обе стороны понижает ее активность, но с разными скоростями. Признаком и условием эффекта аггравации является меньшая скорость спадения активности с утяжелением структуры (т. е. вправо от максимума):

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial M}\right)_{\text{спуск}} < \left(\frac{\partial \ln a}{\partial M}\right)_{\text{подъем}}.$$

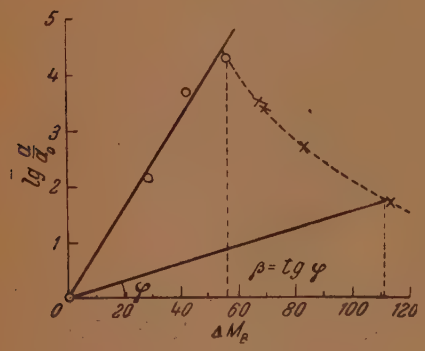


Рис. 10. Эффект аггравации при эстрогенной (гормональной) активности стильбена

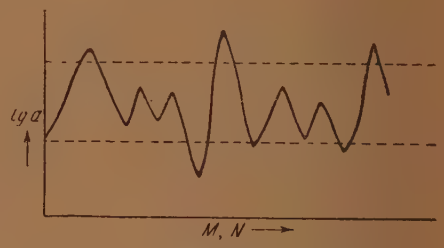


Рис. 11

Действительно, если мы возьмем достаточно длинный ряд усложняющихся структур, то в нем будут периодически возникать некоторые особо активные образования (в отношении какой-либо функции), дающие «структурные пики» активности (рис. 12; ср. с 3, 4, 5). В отсутствие эффекта аггравации, при симметричном виде структурных пик», активность не будет регулярной функцией степени аггравации — молекулярного веса, числа атомов и пр.: она будет лишь неправильно колебаться около некоторого среднего значения (рис. 11), т. е.

$$\text{средн.}\ \frac{\partial \ln a}{\partial M} = 0.$$

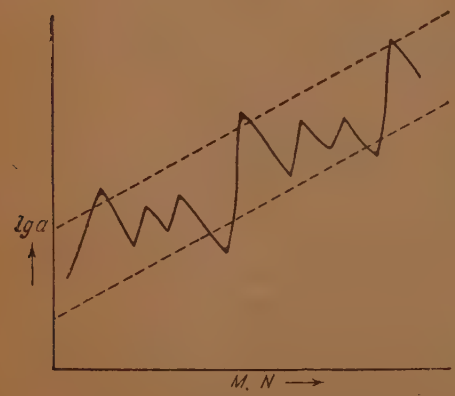


Рис. 12

Это будет происходить потому, что из-за симметричности «пик» выигрыш в активности на подъемах, в среднем, будет компенсироваться

проигрышем на спусках. Наложение эффекта аггравации на такую кривую выразится в том, что, наряду со структурными колебаниями, возникает постоянная тенденция к росту активности с усложнением структуры (рис. 12), т. е.

$$\text{средн.}\ \frac{\partial \ln a}{\partial M} = \beta = \text{коэфф. аггравации} > 0.$$

На рис. 13 дана схематизированная и усредненная картина, когда на возрастающей кривой активности через равные структурные интервалы (массы, состава) возникают одинаковые «структурные пики».

Аппроксимировав структурный пик двумя пересекающимися прямыми, нетрудно определить из его формы коэффициент аггравации β и структурный коэффициент η (определяющий скорость спадания активности от максимума за счет чисто структурного фактора). Очевидно,

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial M}\right)_{\text{подъем}} = (\eta + \beta)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial M}\right)_{\text{спуск}} = -(\eta - \beta),$$

так как аггравация ускоряет подъем и тормозит спуск активности.

Отсюда сразу находятся η и β.

Этот способ эквивалентен следующему графическому приему: коэффициент аггравации β равен тангенсу угла наклона прямой, соединяющей

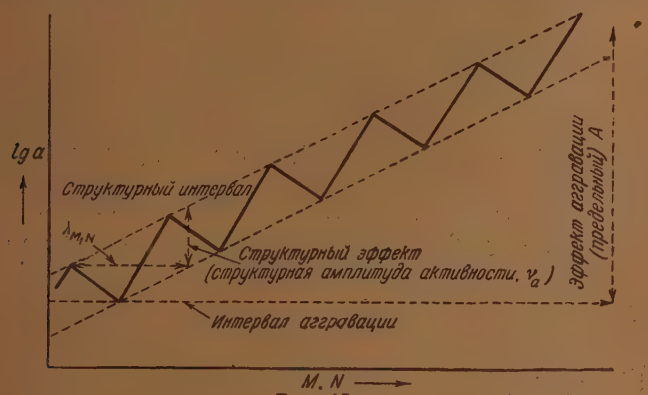


Рис. 13

любую точку подъема «структурного пика» с точкой его спуска, отстоящей на том же расстоянии массы (или числа атомов) от максимума (см. рис. 10).

Например, расчет кривой активности стильбена дает:

$$\eta \approx \frac{1}{6} \quad \text{и} \quad \beta \approx \frac{1}{25} - \frac{1}{30}.$$

Таким образом, по действительному значению коэффициента аггравации явление эстрогенной активности стоит близко к другим случаям биохимической активности и, что весьма важно, находится в одном ряду с каталитическими явлениями (см. сопоставление коэффициентов аггравации для разных процессов в табл. 8).

Таким образом, на эффект аггравации, т. е. на регулярный рост активности с усложнением структуры, накладывается структурный эф-

фект, размывающий кривую аггравации в полосу конечной ширины. Эта ширина (см. рис. 13) и является непосредственной мерой структурного эффекта; ее можно назвать «структурной амплитудой» или «структурным рассеянием» активности ν, обусловливаемым вариацией строения при данной величине аггравации (M_B, N_B).

Интервал массы или состава $\lambda_{M,B}$ (состава $\Delta_{M,N}$), в пределах которого структурный фактор способен перекрывать действие аггравации и где, следовательно, активность в основном определяется строением, может быть обозначен как «структурный интервал» активности. Это величина показывает, в каких пределах можно менять величину аггравации в данном ряду структур с шансами не выйти за определенный уровень активности; она также выражает число «изоактивных структур», могущих содержаться в данном ряду.

Между величинами ν и λ, как легко видеть, существует следующее простое соотношение:

$$\frac{\nu}{\lambda} = \text{коэффициенту аггравации } \beta.$$

Что касается эффекта аггравации, то его непосредственной мерой является величина β, выражающая прирост логарифма активности на 1 г (или 1 атом) аггравирующей массы:

$$\Delta \ln a = \beta,$$

откуда

$$\Delta a = e^{\beta} = 10^{0,4343\beta}$$

(e^{β} показывает, во сколько раз возрастает активность на 1 г или 1 атом аггравирующего балласта).

Так как для эффекта аггравации 1 г и 1 атом является слишком мелким и не характерным интервалом, то для практической характеристики удобно взять, например, Δa_{50}, отвечающий приросту аггравирующей массы, например, на 50 единиц, т. е. в среднем (для органических молекул) приблизительно на 10 атомов или на 3—4 CH_2 группы. Предельная величина эффекта аггравации теоретически неопределенна, так как для M и N нет принципиальных границ. Поэтому здесь за $\lim \frac{a}{a_0} = A$ следует брать практически достигнутый предел аггравации. Тогда отношение A к «структурной амплитуде» ν (выраженной здесь уже не в логарифмическом, а в обычном масштабе, $\nu = 10^{\bar{\nu}}$) определит, во сколько раз в данном ряду структур предельный эффект аггравации превосходит структурный эффект.

Найденные величины коэффициента аггравации с распределением процессов по группам сведены в табл. 8.

Таблица 7

Род активности	Δa_{50}	Структурная амплитуда активности $\bar{\nu}$	Структурный интервал		A	$\frac{A}{\bar{\nu}}$
			в граммах	в CH_2-группах		
Биологическая активность веществ	2,7	200	220	15	300 000	1 500
Каталитическая (карбоксилазная) активность эминов	3,7	10	60	4	2 200	220
Мономолекулярный распад молекул	3 200	300	35	2,5	10^7	30 000

В табл. 7 для некоторых случаев сопоставлены величины «структурной амплитуды», $10^{\nu} = \bar{\nu}$, «структурного интервала» λ, величин Δa_{50} и отношения $\frac{A}{\bar{\nu}}$.

Как видно из табл. 7, «структурный интервал» у биологически деятельных веществ особенно велик; напротив, «структурная амплитуда» активности имеет общий порядок и для биологической и для кинетической активности, показывая, что обе эти активности могут вырьировать за счет структурного фактора в 200—300 раз. Как ни значительна эта величина, она намного порядков — в тысячи и десятки тысяч раз меньше достигнутых на опыте эффектов аггравации (см. последний столбец таблицы).

Таким образом, использование структурного фактора, без заметного усложнения молекулы, дает возможность повышать активность в среднем в пределах двух порядков: эффект же аггравации позволяет увеличивать активность на 5—7 порядков, переводя вещества в категорию сверхактивных структур.

В границах настоящей работы мы не имеем в виду давать теорию аггравационного эффекта и ограничимся лишь вопросом об его общей природе.

Изложенный материал с определенностью указывает на структурно-энергетическую природу эффекта аггравации. Это можно выразить, приписав аггравирующей массе некоторый активирующий «потенциал аггравации».

В зависимости от природы этого потенциала можно произвести дифференциацию явлений аггравации. Например, в простейших случаях биотоксического действия потенциал аггравации в основном покрывается адсорбционным или вообще химическим фазовым потенциалом вещества: механизм такого действия в главных чертах сводится к простому насыщению или экранированию фазы или фазовой (клеточной) поверхности, и аггравация молекул способствует этому процессу за счет повышения их адсорбционного потенциала.

Таким образом, в этом простейшем случае

$$\varphi = \varphi_{\text{абс}}.$$

Однако по самой своей природе адсорбционный эффект аггравации ограничен явлением насыщения и не может давать особенно большого увеличения активности.

С переходом в область собственно аггравационной активации — в области катализа, биокатализа и кинетики—природа эффекта аггравации вполне сохраняется, получая демонстрацию в снижении энергии активации.

Таким образом, здесь потенциал φ приобретает смысл потенциала активации, снижающего энергетические барьеры процессов или увеличивающего вероятность перехода.

Это может быть выражено так:

энергия активации $q = q_0 - \alpha\varphi$, где φ — линейно-возрастающая функция аггравирующей массы:

$$\varphi = \gamma M_B = \gamma' N_B$$

и

$$q = \begin{cases} q_0 - \alpha' M_B \\ q_0 - \alpha'' N_B \end{cases}.$$

Такова кратко выраженная феноменология эффекта аггравации.

Тот факт, что эффект аггравации с отчетливостью обнаруживается в мономолекулярных газовых реакциях, может наметить путь к теоретическому пониманию этого явления.

Влияние числа степеней свободы на устойчивость молекул представляет один из основных вопросов кинетики, впервые поставленный Гиншельвудом. Гиншельвуд рассматривал накопление внутренней колебательной энергии в сложных молекулах как основной механизм повышения скорости их мономолекулярного превращения. Как известно, эта концепция приводит к значительному росту абсолютной скорости мономолекулярных реакций с увеличением числа степеней свободы (n) при прочих равных условиях (при данном значении критической энергии E).

С этой точки зрения эффект аггравации может рассматриваться как частный вид «эффекта Гиншельвуда». Однако концепция Гиншельвуда встретила много возражений и сейчас почти оставлена. В основном она не учитывает перераспределения энергии внутри сложной молекулы, в результате чего сильно понижается вероятность флуктуационного сгущения критического количества энергии (E) на превращаемой связи. Очевидно, эта вероятность будет быстро падать с увеличением числа осцилляторов в молекуле (числа атомов, связей, степеней свободы). Развив рассуждения Касселя, можно показать, что этот отрицательный эффект в общем случае превышает эффект Гиншельвуда, и поэтому простое увеличение числа степеней свободы не может служить источником активации молекул.

Область соприкосновения между катализом и мономолекулярными процессами существенно расширяется благодаря явлению аггравации, причем здесь открывается новый аспект в понимании каталитических явлений.

Действительно, сущность катализа сводится к тому, что устойчивый сам по себе субстрат Sub (или комбинация нескольких субстратов Sub_1, Sub_2), присоединяясь к катализатору Ф и давая с ним промежуточный комплекс, понижает в этом комплексе свою устойчивость и легче превращается в продукт реакции Prod.

С точки зрения теории аггравации эта схема может быть представлена так, что либо сравнительно простая молекула субстрата аггравируется путем присоединения к сложной молекуле катализатора: $(Sub)+\boxed{\Phi}\cdot[B_x]\rightarrow$ $\rightarrow(Sub')\left\{\boxed{\Phi}\cdot[B_x]\right\}$ — (промежуточный комплекс), либо сравнительно элементарный каталитически активный центр (элемент, протоген) аггравируется присоединением к нему сложной молекулы субстрата:

$$\boxed{\Phi}+(Sub)\rightarrow(Sub')\cdot\boxed{\Phi}\text{ — (промежуточный комплекс).}$$

Первый случай — простой субстрат + сложный, аггравированный катализатор — характерен для явления биокатализа; второй же — простой катализатор + более сложный субстрат—для обычного катализа, например, органического.

Но и в том и в другом случае образование промежуточного продукта приводит к возникновению более высоко-аггравированной структуры, для которой мономолекулярный распад на катализатор + продукт реакции сопряжен с пониженным энергетическим барьером и с повышенной вероятностью перехода, и, следовательно, будет протекать легче, чем для самого субстрата:

I. Распад субстрата без катализатора: $(Sub^0)^q$

II. Тот же распад с помощью катализатора через сильно-аггравированный прожуточный комплекс: $(\mathrm{Sub}')\left[\left|\overline{\underline{\Phi}}\right|\cdot[B_x]\right]$ $\xrightarrow{q}$ $(\mathrm{Prod})+\left|\overline{\underline{\Phi}}\right|\cdot[B_x]$

Этот общий механизм каталитического действия должен иметь место во всех случаях наряду с другими, более частными механизмами. Наиболее сильно он, очевидно, должен проявляться в области высоко-аггравированных структур, к которым принадлежат все биокатализаторы (объединяя под этим понятием группу сверхактивных веществ — ферменты, гормоны, витамины и пр.).

Изложенный в этой и других наших работах материал определенно говорит за то, что именно этим аггравационным эффектом обусловлены

Таблица 8

Коэффициенты аггравации при различных видах активности

Вид активности		Процесс	Коэфф. аггравации β
Общая группа I	поверхностная активность	Понижение поверхностного натяжения (правило Траубе)	$^1/_{12}$
	токсическая активность	Коагулирующее действие спиртов (на белки)	$^1/_{18}$
		Наркотическое действие: спиртов	$^1/_{16}$
		Наркотическое действие: сложных эфиров	$^1/_{13}$
		Наркотическое действие: жирных углеводородов	$^1/_{15}$
		Гемолитическое действие сложных эфиров	$^1/_{16}$
		Бактерицидное действие: спиртов	$^1/_{12}$
		Бактерицидное действие: фенолов	$^1/_{13}$
		Бактерицидное действие производных хинона	$^1/_{20}$
Общая группа II	биологическая активность	Биологическое (терапевтическое) действие алкалоидов, гормонов, витаминов, глюкозидов, синтетических препаратов	$^1/_{50}$
		Эстрогенное (гормональное) действие производных стильбена	$^1/_{30}$
	каталитическая активность	Окислительное действие железа (оксидазно-каталазно-пероксидазное)	$^1/_{80}$
		Декарбоксилирующее действие аминов	$^1/_{20}$
Общая группа III	кинетическая активность	Мономолекулярные газовые реакции	$^1/_6$
		Пиролиз углеводородов (парафинов и олефинов)	$^1/_{11}$
		Гидролиз производных хлористого бензила	$^1/_6$
		Замыкание лактоновых колец	$^1/_{13}$
		Реакция замещенных аминов с этилбромидом	$^1/_{11}$

огромные уровни активности природных структур, к которым постепенно начинают приближаться и наши синтетические модели.

В заключение сопоставим коэффициенты аггравации при различных процессах (см. табл. 8, — в нее включены также данные из нашей работы по эффекту аггравации в ряду биологически активных соединений).

Мы видим, что простейшее токсическое действие веществ по величине β (в среднем $\beta = {}^1/_{14}$) попадает в одну группу с явлениями поверхностной активности (для правила Траубе $\beta \approx {}^1/_{12}$) и, таким образом, должно в основном истолковываться как простое поверхностное экранирование активных элементов клетки. Наоборот, действие биологически активных (а не токсических!) веществ характеризуется значительно меньшими зна-

чениями β в (среднем $\beta = {}^1/_{37}$), и вплотную примыкает к группе каталитических процессов (в среднем $\beta = {}^1/_{37}$). Это существенное обобщение позволяет в принципе смотреть на действие биологически активных веществ, как на явления катализа со всеми закономерностями этой области. Тесная структурная связь, установленная современной органической химией между витаминами, гормонами и простетическими группами ферментов, вполне согласуется с этим выводом нашего исследования.

Наконец, явления кинетической активности образуют особую группу с весьма большими значениями коэффициента аггравации (в среднем $\beta = {}^1/_8$), четко отделенную от каталитических и биокаталитических процессов.

ВЫВОДЫ

1. Характер активной функции молекулы обусловливается структурным фактором — ее активной группой или «активным ансамблем». Уровень ее активности определяется в основном надструктивным фактором — величиной аггравации.

2. Этот дуализм активных структур доказывается двумя основными явлениями:

(a) сохранением у сложных молекул активных функций вплоть до высоких степеней упрощения их структуры (например, в ряду фолликулярных гормонов);

(b) существованием совершенно общей тенденции к повышению активности химических структур с их усложнением (аггравацией).

3. В настоящей работе приводится материал по эффекту аггравации в области каталитической и кинетической активности.

4. Установлен общий закон аггравации показательного вида: $a = a_0 e^{\beta M_B}$ (β — коэффициент аггравации, M_B — аггравирующая масса).

Так как активность растет быстрее массы, то следствием этого закона является «принцип экономии массы», т. е. уменьшение расхода вещества на единицу активности с ростом аггравации:

$$\frac{\partial M}{\partial a} = \frac{1}{\beta a_0} e^{-\beta M} \quad \text{или} \quad \frac{M}{a} = \frac{M}{a_0} e^{-\beta M}.$$

Этот принцип играет особенно большую роль в живой природе.

5. Принцип аггравации позволяет количественно понять огромную активность естественных ферментов и других сверхактивных природных веществ.

6. Изображение логарифмической активности структур как функции их аггравации (молекулярного веса, числа атомов) дает прямолинейную «полосу» некоторой ширины ν. Амплитуда ν выражает структурный эффект активности при данной аггравации. Длина же всей «полосы» по оси y выражает достигнутый на опыте эффект аггравации. Как показывает опыт, на больших интервалах массы эффект аггравации обгоняет структурный эффект в 10^3—10^4 раз.

7. Эффект аггравации представляет физико-химическое явление, достигающее в сложных, биологически активных структурах лишь своего наиболее отчетливого проявления. Это доказывается существованием этого эффекта в простейших каталитических системах ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ион, NH_2-группа) и в явлениях кинетической активности.

8. Показано, что аггравационное ускорение сказывается в снижении энергии активации процессов. Этим доказывается структурно-энергетическая природа эффекта аггравации, который может быть эквивалентно выражен приложением к системе добавочного «потенциала активации» E_a.

9. Статистическое исследование показывает, что эффект аггравации не может быть следствием простого увеличения числа внутренних степеней свободы в сложных молекулах («эффект Гиншельвуда»).

10. Явление аггравации дает новый аспект в понимании каталитического действия и роли промежуточных продуктов при катализе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой
электрохимии. Москва

Поступила
26. I. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Dodds, Golberg, Lawson a. Robinson, Proc. Roy. Soc. B **127**, 140, 1939.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **19**, 48, 1945.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **19**, 142, 1945.
4. А. В. Фрост и Ю. П. Лапин., Вестник Гос. моск. университета №195, 1946.
5. Н. И. Кобозев. «Общие принципы каталитической активности». Ученые записки Гос. московского университета, вып. 86, кн. I, 1946.
6. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН СССР, **48**, 360, 1945.
7. Wieland u. Francke, Lieb. Ann. d. Chemie, **469**, 101, 1928; **475**, 1, 1929.
8. Е. И. Шпитальский, Н. Н. Петин и В. А. Коновалов, ЖРФХО, 1237, 1923.
9. Eckell, Z. Elektroch., **38**, 807, 1933.
10. О. Блох и Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., **3**, 492, 1936; Acta Physicochimia URSS **4**, 541, 1936.
11. Т. А. Поспелова, И. Я. Шляпинтох, Н. И. Кобозев и Л. А. Николаев, Журн. физ. хим., **21**, 65, 1947; Журн. физ. хим., **22**.
12. Langenbeck, Angew. Chem., **45**, 97, 1932, «Die organischen Katalysatoren u. ihren Beziehungen zu den Fermenten».
13. Bredig, Gestner u. Lang, Biochem., Z. **282**, 88, 1935.
14. Lock, Ansieger, Monat. Chem., **59**, 1527, 1932; **62**, 323, 1933.
15. Динцес, Усп. хим., **3**, 936, 1924.
16. Sebelius, Zur Kenntnis d. Lakton, Dissertation, 1937.
17. П. А. Меншуткин, Курс органической химии.
18. Н. А. Решетовская, Исследование активных центров платины при окислительно-восстановительных и гидрогенизационных процессах. Кандидатская диссертация, Москва, 1947.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА НА РУТЕНИИ

С. Киперман

Изучение кинетики синтеза аммиака [1—4] привело к выводу, что на ряде катализаторов механизм этой реакции по существу одинаков. При этом предполагалось, что скорость активированной адсорбции азота (определяющая скорость реакции) зависит лишь от степени покрытия поверхности азотом, а влиянием адсорбированного водорода и аммиака на скорость адсорбции азота можно пренебречь. Была отмечена также приближенная независимость энергии активации разложения аммиака от природы катализатора [4] и в связи с этим сделан вывод о наличии бренстедовского соотношения между энергией активации и теплотой адсорбции азота на различных поверхностях.

Как известно из ряда патентов [5], рутений является хорошим катализатором синтеза аммиака. Активность его, однако, весьма непостоянна, в силу чего Габер и Ле-Россиньоль [6], пытаясь изучить реакцию синтеза аммиака на рутении, не получили воспроизводимых данных.

Рутений, как и другие металлы платиновой группы, адсорбирует водород в значительной степени [7], что может существенно влиять на механизм синтеза и разложения аммиака. Поэтому изучение кинетики синтеза аммиака на рутении и сопоставление результатов с предыдущими исследованиями представляет интерес для выяснения механизма процесса.

В этой работе были применены рутениевые катализаторы с незначительной, но относительно постоянной активностью, что позволило получить кинетические данные.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика реакции изучалась динамическим методом при атмосферном давлении в приборе, описанном в предыдущих сообщениях [2, 3], в котором была лишь несколько видоизменена очистка газов: добавляемый к азото-водородной смеси азот проходил предварительно через медненный активированный уголь при 300° и раскаленные медь и платину, а водород, кроме того, через склянки с плюмбитом натрия и серной кислотой. Было также увеличено число поглотителей с едким кали.

Таблица 1

Равновесные выходы аммиака, рассчитанные по Ларсону и Доджу

t °C	$P_{H_2} : P_{N_2}$	Равновесный выход	t °C	$P_{H_2} : P_{N_2}$	Равновесный выход
552	3,0	0,07454	736	1,0	0,01371
608	3,0	0,04634	736	0,5	0,00861
623	3,0	0,04055	736	1,5	0,01614
644	3,0	0,03420	736	4,1	0,01750
650	3,0	0,03290	736	4,2	0,01746
665	3,0	0,02938	736	5,2	0,01694
672	3,0	0,02748	736	5,3	0,01587
707	3,0	0,02173	736	6,5	0,01618
709	3,0	0,02148	736	15,9	0,01216
736	3,0	0,01782	740	3,0	0,01766

Опыты проводились на двух препаратах катализатора, полученных нанесением соответствующих соединений на силикагель. Силикагель был предварительно обра-

ботан азотной кислотой, тщательно промыт горячей водой до исчезновения реакции на NO'_3 и высушен. Перед пропиткой силикагель был прокален при 600° и охлажден в вакууме, после чего сам по себе каталитической активности не показал. Для приготовления препарата катализатора № 1 был взят насыщенный раствор пентагидразино-дихлор-дирутений-тетрахлорида $[Ru_2H(N_2H_4)_5Cl_2]Cl_4$ * (0,1 г в 10 мл воды). Этим раствором пропитано на холоду 2 мл силикагеля весом 0,85 г. с размерами зерен 2—3 мм, причем пропитка чередовалась с откачкой в вакуумэксикаторе до полного израсходования раствора. Катализатор восстанавливался в кварцевом реакционном сосуде азото-водородной смесью при температуре 630°С в течение 4 час. с объемной скоростью 50 000 час$^{-1}$ и при температуре 665°С в течение 8 час. с той же объемной скоростью.

Препарат катализатора № 2 готовился из рутений-(3)-тетраамино-хлороксо-хлорида — $[Ru(NH_3)_4(OH)Cl]Cl$ («рутениевой красной») *, для чего 0,1 г этой соли была растворена в 3 мл воды и этим раствором пропитано 2 мл силикагеля весом 0,85 г с размерами зерен 2—3 мм. Пропитанные зерна были высушены на водяной бане. Катализатор восстанавливался в упомянутом кварцевом сосуде азото-водородной смесью при 500°С в течение 13 час. с объемной скоростью 60 000 час$^{-1}$.

Катализатор № 2 оказался значительно активнее первого, но активность его сильно колебалась, что не позволило провести на нем измерений в широком интервале объемных скоростей.

Изучалась зависимость выхода аммиака от объемной скорости, состава газовой смеси и температуры. Контроль постоянства активности катализатора и определение энергии активации проводились, как описано в предыдущих сообщениях [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Опыты проводились при 552, 650, 655, 709, 736° С. Для определения энергии активности были использованы также и другие температуры. Равновесные выходы вычислялись по данным Ларсона и Доджа [8], откуда рассчитывались относительные выходы аммиака.

Результаты приведены в табл. 2—9.

Таблица 2

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 665°$ С; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

Объемная скорость V час$^{-1}$	% NH_3	Относит. выход x	$k \cdot 10^{-6}$
23 000	0,0127	0,432	2,35
40 150	0,0097	0,331	2,31
63 000	0,0079	0,269	2,35
65 000	0,0077	0,261	2,29
82 600	0,0068	0,233	2,31

Таблица 3

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 736°$ С; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

V час.$^{-1}$	% NH_3	x	$k \cdot 10^{-4}$
50 400	0,0120	0,673	1,52
53 000	0,0124	0,697	1,76
72 100	0,0108	0,605	1,65
73 000	0,0111	0,622	1,79
109 000	0,0092	0,525	1,79
114 000	0,0094	0,527	1,82

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано ранее [2], из общего уравнения для скорости синтеза и разложения аммиака:

$$\omega = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha}, \qquad (1)$$

* Изготовлен в ИОНХ АН СССР Т. Д. Автократовой.

Таблица 4

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 709°$ C; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

V час.$^{-1}$	% NH_3	x	$k \cdot 10^{-3}$
24 580	0,0152	0,706	8,39
24 900	0,0151	0,705	8,46
35 700	0,0139	0,646	9,56
39 700	0,0130	0,605	8,97
51 100	0,0106	0,493	7,05
54 000	0,0113	0,525	8,63
55 200	0,0117	0,544	9,67
78 300	0,0097	0,453	8,99
89 100	0,00955	0,445	9,85
90 500	0,0091	0,424	8,98
92 800	0,0091	0,424	9,21

Таблица 5

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 2, серии I—II), $t = 552°$ C;

$P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

V час.$^{-1}$	% NH_3	x	$k \cdot 10^{-3}$
18 540*	0,03113*	0,418	1,78
32 660*	0,02351*	0,316	1,72
41 780	0,02084	0,280	1,69
55 590	0,01799	0,242	1,68
82 990	0,01449	0,194	1,59

* Пересчитано с учетом изменения активности при стандартной объемной скорости.

Таблица 6

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 2), $t = 650°$ C; $P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

V час.$^{-1}$	% NH_3	x	$k \cdot 10^{-3}$
64 570	0,01422	0,432	6,66
65 010	0,01400	0,426	6,64
81 280	0,01303	0,396	6,94
96 160	0,01259	0,383	7,64
102 600	0,01183	0,360	7,14
124 700	0,01089	0,331	7,26

Таблица 8

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 736°$ C

V (час.$^{-1}$)	$P_{H_2} : P_{N_2}$	% NH_3
58 750	3,0	0,00859
58 460	1,5	0,00925
57 020	1,0	0,00836

Таблица 7

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 736°$ C

V час.$^{-1}$	$P_{H_2} : P_{N_2}$	% NH_3	x	$k \cdot 10^{-4}$
56 890	0,5	0,00785	(0,912)**	(1,50)
57 020	1	0,01094*	0,798	1,57
57 410	1,5	0,01199*	0,745	1,66
59 160	3	0,01125	0,631	1,50
58 340	4,1	0,01040	0,594	1,41
59 160	4,2	0,01026	0,588	1,39
54 700	5,2	0,01019	0,601	1,44
55 980	5,3	0,01009	0,598	1,47
51 400	6,5	0,01023	0,623	1,62
53 460	15,9	0,00695	0,572	1,48

* Пересчитано с учетом изменения активности при стандартной объемной скорости.
** Выход близок к равновесному.

Таблица 9

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $P_{H_2} : P_{N_2} = 3$

Серия I

№	t ° C	V час.$^{-1}$	% NH_3	x	k
1	707	69 180	0,00984	0,453	$7,94 \cdot 10^3$
2	672	70 630	0,00762	0,277	$2,82 \cdot 10^3$
3	707	69 340	0,00918	0,423	$6,84 \cdot 10^3$
4	623	72 940	0,00480	0,118	$5,11 \cdot 10^2$
5	672	69 820	0,00802	0,292	$3,11 \cdot 10^3$

$E = 59\,000$ кал

Серия II

№	t ° C	V (час.$^{-1}$)	% NH_3	x	k
1	740	58 480	0,01076	0,610	$1,36 \cdot 10^4$
2	644	59 290	0,00521	0,152	$7,00 \cdot 10^2$
3	740	60 950	0,01079	0,611	$1,42 \cdot 10^4$
4	694	59 980	0,00811	0,339	$3,66 \cdot 10^3$
5	740	59 840	0,01096	0,621	$1,46 \cdot 10^4$
6	698	59 160	0,00376	0,081	$1,97 \cdot 10^2$
7	740	59 020	0,01096	0,621	$1,44 \cdot 10^4$

$E = 59\,500$ кал

$E_{ср} = 59\,250$ кал

предложенного Темкиным и Пыжевым [1], следует, что при синтезе вдали от равновесия должна выполняться зависимость:

$$P_{NH_3} = k' V^{-1/(2\alpha+1)}, \tag{2}$$

где V — объемная скорость, k' и α — постоянные ($0 < \alpha < 1$). При условии справедливости уравнения (1) соотношение (2) позволяет графически определить из экспериментальных данных значение постоянной α. Откладывая на логарифмическом графике (рис. 1) выходы аммиака против объемных скоростей по данным табл. 2, 5 и 6, замечаем, что точки ложатся на прямые, наклон которых отвечает значению $\alpha = 0,5$ (как и на большинстве ранее исследованных катализаторов [4]). Это позволяет рассчитать константы скорости реакции k по уравнению (1) в его интегральной форме для $\alpha = 0,5$ [1]:

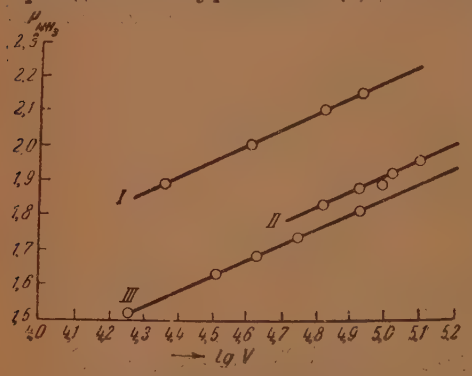


Рис. 1. Зависимость выхода аммиака от объемной скорости.

I — катализатор № 1, $t = 665°$; *II* — катализатор № 2, $t = 650°$; *III* — катализатор № 2, $t = 552°$.

$$k = -0,5\gamma^{1,5} \sqrt{P}^{0,5} \ln(1 - x^2), \tag{3}$$

где

$$\gamma = \frac{P_{H_2}}{0,75P} \tag{4}$$

(P — общее давление).

$$k = \frac{273\varphi}{0,75^{1,5}\,T} k_2 \tag{5}$$

(φ — доля свободного объема катализатора).

В последних столбцах табл. 2—6 приведены константы k, рассчитанные по уравнению (3) для стехиометрического состава газовой смеси ($\gamma = 1$). В табл. 7 приведены константы, рассчитанные по тому же уравнению для опытов с варьируемым составом газовой смеси. Как видно из указанных таблиц, константы сохраняют хорошее постоянство в большом интервале объемных скоростей и концентраций. Табл. 8 показывает, что оптимальный состав газовой смеси не отвечает стехиометрическому

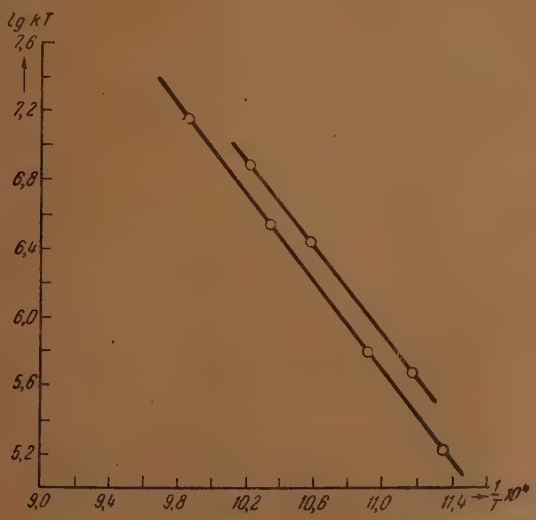


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от температуры

соотношению исходных компонентов, в качественном согласии с уравнением (1) [1]. Исходя из всего этого, можно было бы сделать вывод о подчинении кинетики синтеза аммиака на рутении уравнению (1) при $\alpha = 0{,}5$.

В табл. 9 приведены результаты двух серий опытов по определению зависимости выходов аммиака от температуры и значения констант k по уравнению (3), использованные для вычисления энергии активации разложения аммиака [1—4] на рутении. Откладывая $\lg kT$ против $1/T$, получаем значение $E = 59\,250$ кал. Эта величина несколько отличается от соответствующих значений энергии активации на других катализаторах, обычно колеблющихся около 45 000 кал. Как указывалось во введении, ранее было показано [4], что приближенное равенство значений энергии активации разложения аммиака на различных катализаторах не случайно, а является следствием общности механизма процесса и наличия между теплотой адсорбции и энергией активации адсорбции азота соотношения бренстедовского типа.

Повышенное значение энергии активации разложения аммиака на рутении по сравнению с другими катализаторами может быть поставлено в связь со склонностью этого металла к значительной адсорбции водорода.

Влияние адсорбции водорода

Мюллер и Швабе [7], изучая отношение платиновых металлов к водороду, нашли, что рутений в мелкораздробленном состоянии (как и осмий) поглощает водород в наибольшей степени: 1500 объемов на 1 объем металла, т. е. значительно интенсивнее, чем платина и палладий. Поглощение водорода рутением носит необратимый характер (водород невозможно выделить обратно снижением давления, как это имеет место

в случае палладия). Мюллер и Швабе приходят к выводу, что поглощенный рутением водород адсорбируется на поверхности в атомарной форме.

Указанные свойства рутения говорят о необходимости учесть влияние адсорбции водорода на кинетику изучаемой реакции. Примем, что водород, как и азот, в процессе синтеза аммиака на рутении адсорбируется в области средних заполнений поверхности, причем скорость реакции попрежнему определяется скоростью активированной адсорбции азота. Вывод кинетического уравнения осложняется в этом случае тем, что приходится рассматривать скорость реакции при адсорбции смеси газов. Указанная задача, как показано Темкиным [9], наиболее просто решается с помощью концепции о наличии отталкивательного взаимодействия адсорбированных молекул. Согласно Темкину, если в акте поверхностной реакции участвует n_1, n_2, ... молекул веществ X_1, X_2..., адсорбированных на поверхности, соответствующие доли заполнения которой Θ_1, Θ_2, ..., и r_1, r_2,... молекул различных веществ из газовой фазы, концентрации которых c_1, c_2,...и если взаимодействие адсорбированных молекул вещества X_i с адсорбированными молекулами вещества X_k характеризуется величиной A_{ik}, а взаимодействие активных комплексов с адсорбированными молекулами X_k — величиной A_{tk}, то при условии равновесного распределения молекул по поверхности и не очень больших заполнений скорость реакции ω выражается следующим образом:

$$\omega = \frac{\varkappa L g F_t' \frac{kT}{h} e^{-\varepsilon_0/kT}}{F_{a_1}^{n_1} F_{a_2}^{n_2} \ldots F_1^{r_1} F_2^{r_2} \ldots} e^{-\sum_k A_{tk}\Theta_k + \sum_i n_i A_{tk}\theta_k} \Theta_1^{n_1}\Theta_2^{n_2}, \ldots, c_1^{r_1} c_2^{r_2} \ldots \qquad (6)$$

Здесь g — число возможных положений активного комплекса (когда один из его атомов фиксирован), F_t' означает функцию распределения активных комплексов (по всем степеням свободы за исключением пути реакции), F_a и F — функции распределения для адсорбированных молекул и соответственно молекул, вступающих в реакцию из газовой фазы, ε_0 — избыточная энергия активного комплекса при $T = 0$, L — число мест на поверхности, $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, kT — произведение постоянной (Больцмана) на абсолютную температуру. При этом величины Θ_k для случая адсорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул в области средних заполнений, определяются из системы уравнений

$$\sum_k A_{ik}\Theta_k = \ln \frac{p_i^{1/2}}{b_i^{1/2}}, \qquad (7)$$

где p_i — летучесть адсорбированного вещества X_i и

$$b_i = B_i e^{-\frac{q_i}{RT}}, \qquad (8)$$

(q — теплота адсорбции на свободной поверхности, B_i — постоянная).

Исходя из уравнения (6), можно написать выражения для скорости адсорбции v и десорбции w азота при наличии значительной адсорбции водорода, принимая, что адсорбция водорода и азота сопровождается диссоциацией молекул:

$$v = \frac{\varkappa L g F_t' e^{-\varepsilon_0/kT}}{h \cdot F_{N_2}} P_{N_2} e^{-A_{tN}\Theta_N - A_{tH}\Theta_H}, \qquad (9)$$

$$w = \frac{\varkappa L g F_t' kT e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{h F_{a/N}^2} \Theta_N^2 e^{(2A_{N,N} - A_{tN})\Theta_N + (2A_{N,H} - A_{tH})\Theta_H}, \qquad (10)$$

Причем Θ_N и Θ_H определяются согласно [9], из системы уравнений

$$\left.\begin{aligned} A_{N,H}\Theta_H + A_{N,N}\Theta_N &= \ln\left(\frac{p_{N_2}}{b_{N_2}}\right)^{1/2}, \\ A_{H,H}\Theta_H + A_{N,H}\Theta_N &= \ln\left(\frac{p_{H_2}}{b_{H_2}}\right)^{1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Отсюда получаем общее выражение для скорости процесса ω:

$$\omega = k_1' P_{N_2}\left(\frac{p_{N_2}^{1/2}}{b_{N_2}^{1/2}}\right)^{-m}\left(\frac{p_{H_2}^{1/2}}{b_{H_2}^{1/2}}\right)^{-n} - k_2'\left(\frac{p_{N_2}^{1/2}}{b_{N_2}^{1/2}}\right)^{2-m}\left(\frac{p_{H_2}^{1/2}}{b_{H_2}^{1/2}}\right)^{-n}, \tag{12}$$

где k_1' и k_2' — постоянные,

$$m = \frac{A_{tN}A_{H,H} - A_{tH}A_{N,H}}{A_{N,N}A_{H,H} - A_{N,H}^2} \tag{13}$$

и

$$n = \frac{A_{tH}A_{N,N} - A_{tN}A_{N,H}}{A_{N,N}A_{H,H} - A_{N,H}^2}\,^{*} \tag{14}$$

(изменением Θ_N пренебрегаем по сравнению с экспонентом).

Равновесное распределение молекул на поверхности (при наличии которого и применимо уравнение (6)) в нашем случае осуществляется благодаря непрерывному обмену адсорбированных молекул с газовой фазой, причем, поскольку медленной стадией является адсорбция азота, а остальные идут быстро, его количество на поверхности находится в равновесии с аммиаком и водородом в газовой фазе и определяется соотношением

$$p_{N_2}^{1/2} = K\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}}, \tag{15}$$

где K — константа равновесия

$$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2. \tag{16}$$

Летучесть адсорбированного водорода определяется соотношением

$$p_{H_2} = P_{H_2}. \tag{17}$$

Из уравнений (12), (15) и (17) получаем:

$$\omega = k_1\frac{P_{N_2}P_{H_2}^{\frac{(3m-n)}{2}}}{P_{NH_3}^m} - k_2\frac{P_{NH_3}^{2-m}}{P_{H_2}^{3-\frac{(3m-n)}{2}}}, \tag{18}$$

---

* Величины A, входящие в выражения (13) и (14), зависят от температуры согласно формуле $A = 2\pi L\left(\int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r\,dr\right)$, где r — расстояние между адсорбированными молекулами, энергия взаимодействия которых равна $\varepsilon(r)$. Однако отношение этих величин мы будем считать от температуры не зависящим, следовательно, показатели степени m и n также не зависят от температуры.

где

$$k_1 = k_1' b_{N_2}^{m/2} b_{H_2}^{n/2} K^{-m}, \tag{19}$$

$$k_2 = k_2' b_{N_2}^{\frac{(m-2)}{2}} \cdot b_{H_2}^{n/2} K^{2-m}. \tag{20}$$

Оптимальный состав газовой смеси вдали от равновесия отвечает при этом соотношению

$$P_{H_2} : P_{N_2} = \frac{3m - n}{2}. \tag{21}$$

Из уравнения (20) получаем выражение для энергии активации разложения аммиака:

$$E = E_{a_{N_2}} + 0{,}5 m q_{N_2} + 0{,}5 n q_{H_2} + (2 - m) Q, \tag{22}$$

где $E_{a_{N_2}}$ — энергия активации адсорбции азота, — Q — тепловой эффект реакции (16).

Исходя из сказанного выше, попытаемся интерпретировать наши экспериментальные результаты с помощью уравнения (18), а также сравнить его с уравнением (1). Постоянство констант k, рассчитанных из опытов с варьированием объемных скоростей при атмосферном давлении по уравнению (3), показывает, что порядок реакции синтеза аммиака равен —1, т. е. в уравнении (18) $m = 1$. Если $m = 1$ и $n = 0$, уравнение (18) совпадает с (1) при $\alpha = 0{,}5$. В этом случае значения оптимального состава смеси и энергии активации по уравнениям (21) и (22) также отвечают уравнению (1) при $\alpha = 0{,}5$ [1].

Значения $m = 1$ и $n = 0$ могут осуществиться, если имеют место условия:

$$\left.\begin{aligned} A_{tN} &= A_{N,N}, \\ A_{tH} &= A_{N,H}, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

первое из которых должно также соблюдаться, если уравнение (1) при $\alpha = 0{,}5$ интерпретировать с точки зрения отталкивательных сил [10]. Условия (23) показывают, что если силы отталкивательного взаимодействия активного комплекса с адсорбированными атомами имеют ту же величину, что и силы взаимодействия адсорбированных атомов азота с другими адсорбированными атомами, то уравнение (1) применимо и при значительной адсорбции водорода. Следует учесть, что активный комплекс состоит из двух атомов азота, так что равенства (23) соответствуют тому, что каждый атом азота активного комплекса испытывает вдвое меньшее отталкивание, чем адсорбированные атомы азота.

Если $n = 0{,}5$ и $m = 1$, (18) переходит в уравнение

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{1.25}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,75}}, \tag{24}$$

мало отличающееся от уравнения (1), при $\alpha = 0{,}5$.
при $m = 1$ и $n = 1$

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^2}. \tag{25}$$

В первом случае оптимальный состав газовой смеси, вдали от равновесия, отвечает соотношению:

$$P_{H_2} : P_{N_2} = 1{,}25, \tag{26}$$

с которым согласуются наши результаты, как показывает табл. 8. Интегрирование уравнения (24) приводит к выражению

$$k = -0{,}5\ \gamma^{1{,}75} P^{0{,}75} V \ln(1 - x^2). \qquad (27)$$

Естественно, что константы k, рассчитанные по этому уравнению при постоянном γ, не отличаются от констант, приведенных в табл. 2—6. Некоторое различие в значениях констант по уравнениям (3) и (27) можно ожидать при расчете результатов опытов с переменным значением γ, т. е. с вариируемым составом газовой смеси. В табл. 10 вновь приведены результаты этих опытов и константы k, рассчитанные по уравнению (27).

Таблица 10

Синтез аммиака на рутении

(катализатор № 1), $t = 736°$ С

$P_{H_2} : P_{N_2}$	x	$k \cdot 10^{-4}$ [по уравнению (27)]
0,5	(0,912)	(1,23)
1	0,798	1,42
1,5	0,745	1,57
3	0,631	1,50
4,1	0,594	1,43
4,2	0,538	1,42
5,2	0,601	1,49
5,3	0,598	1,51
6,5	0,623	1,68
15,9	0,572	1,56

Как видно, постоянство констант, рассчитанных по этому уравнению, во всяком случае не хуже, чем по уравнению (3).

Уравнение (22) для энергии активации при $m = 1$ и $n = 0{,}5$ может быть представлено в виде:

$$E = E' + 0{,}25\, q_{H_2}, \qquad (28)$$

где E' — значение энергии активации разложения аммиака, вытекающее из уравнения (1) при $\alpha = 0{,}5$ и равное, согласно Темкину и Пыжеву [1]:

$$E' = E_{a_{N_2}} + 0{,}5\, q_{N_2} + Q. \qquad (29)$$

Величина E' для железного катализатора, вычисленная Темкиным и Пыжевым, равна 46 500 кал.

При условии справедливости бренстедовского соотношения между энергией активации и теплотой адсорбции азота на различных поверхностях*, при переходе к рутению, сумма $E_{a_{N_2}} + 0{,}5\, q_{N_2}$ должна иметь ту же величину, что и для других металлов, поэтому, считая $E' = 46\,500$ кал, вычислим, исходя из экспериментального значения E, равного 59 250 кал, величину теплоты адсорбции водорода на рутении (при $\theta = 0$). Подставляя значения E и E' в уравнение (28), получаем $q_{H_2} = 51\,400$ кал. Эта величина вполне возможна, поскольку для платины, адсорбирующей водород значительно слабее, чем рутений, теплота адсорбции меняется в пределах 23 600—10 100 кал [11] (а по другим данным [12] — от 59 600 до 2600 кал). Для вольфрама, хорошо адсорбирующего водород, теплота адсорбции меняется от 45 000 до 20 000 кал в зависимости от заполнения [13].

* Это соотношение может иметь место и при наличии взаимодействия адсорбированных молекул.

Кинетическое уравнение, учитывающее влияние адсорбции водорода, может быть выведено также с точки зрения представлений о неоднородной поверхности катализатора. Для этого мы предположим, что водород и азот занимают почти всю поверхность катализатора.

Вероятность σ_0 того, что элементарные места данного сорта на неоднородной поверхности свободны от водорода и азота, на основании известных соотношений Лэнгмюра выражается следующим образом:

$$\sigma_0 = \frac{1}{1 + \left(\frac{P_{N_2}}{b_{N_2}}\right)^{1/2} + \left(\frac{P_{H_2}}{b_{H_2}}\right)^{1/2}} \tag{30}$$

(считаем попрежнему, что азот и водород адсорбированы в атомарной форме). Принимая, что водород и азот в совокупности адсорбируются в области больших заполнений, т. е. $\frac{p_{H_2}}{b_{H_2}} + \frac{p_{N_2}}{b_{N_2}} \gg 1$, пренебрегаем единицей в знаменателе уравнения (30), тогда

$$\sigma_0 \cong \frac{1}{\left(\frac{p_{N_2}}{b_{N_2}}\right)^{1/2} + \left(\frac{p_{H_2}}{b_{H_2}}\right)^{1/2}}. \tag{31}$$

Далее, полагаем, как и ранее [1,4], что неоднородность поверхности отвечает логарифмической изотерме адсорбции [8], т. е.

$$b_{N_2} = (b_0)_{N_2} e^{f_{N_2} s} \tag{32}$$

$$b_{H_2} = (b_0)_{H_2} e^{f_{H_2} s}, \tag{33}$$

где s — параметр, изменяющийся от 0 до 1, b_0 значение b при $s = 0$, отвечающее максимальной теплоте адсорбции, величина f показывает степень неоднородности поверхности, причем

$$f = \frac{C}{kT} \tag{34}$$

(C — постоянная).

Вероятность того, что элементарные места данного сорта покрыты азотом,—σ_N, при наличии водорода на поверхности, выражается следующим образом:

$$\sigma_N = \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{1 + \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} + \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}} \tag{35}$$

или

$$\sigma_N \cong \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} + \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}} = \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}{1 + \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}. \tag{36}$$

Константы скорости адсорбции k_a и десорбции k_d для пары мест с теплотами адсорбции q и q' с помощью бренстедовского соотношения выражаются следующим образом [4]:

$$k_a = G[b \cdot b']^{-\alpha/2}_{N_2}, \tag{37}$$

$$k_d = G[b \cdot b']^{\beta/2}_{N_2}, \tag{38}$$

где G и β — постоянные, причем

$$\alpha + \beta = 1. \tag{39}$$

Скорость адсорбции азота на данной паре мест, характеризующихся определенными значениями параметра s и s', дается выражением

$$\frac{G b_{N_2}^{-\alpha/2} b'^{-\alpha/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2} \left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}}{\left(1 + \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}\right)\left(1 + \frac{\left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}}\right)} P_{N_2}.$$

Соответственно скорость десорбции будет

$$\frac{G b_{N_2}^{\beta/2} b'^{\beta/2}_{N_2} \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} \left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2} \left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}}{\left[1 + \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}\right]\left[1 + \left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{N_2} \Big/ \left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}\right]}.$$

Интегрируя эти выражения, получаем скорость адсорбции v и десорбции w:

$$v = G P_{N_2} \int_0^1 \int_0^1 \frac{\frac{b_{N_2}^{-\alpha/2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}} \frac{b'^{-\alpha/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}} ds\,ds'}{\left[1 + \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}\right]\left[1 + \frac{\left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b'}\right)^{1/2}_{H_2}}\right]} = G P_{N_2} \left\{ \int_0^1 \frac{\frac{b_{N_2}^{-\alpha/2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}} ds}{1 + \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}} \right\}^2, \tag{40}$$

$$w = G \left\{ \int_0^1 \frac{b_{N_2}^{\beta/2} \cdot \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}}{1 + \frac{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{N_2}}{\left(\frac{p}{b}\right)^{1/2}_{H_2}}} \right\}^2. \tag{41}$$

Обозначая

$$\frac{\alpha \cdot f_{N_2} - f_{H_2}}{f_{N_2} - f_{H_2}} = \alpha', \tag{42}$$

$$\frac{\beta f_{N_2}}{f_{N_2} - f_{H_2}} = \beta', \tag{43}$$

считая приближенно при $s = 0$ $\frac{p_{N_2}}{b_{N_2}} \simeq \infty$ и при $s = 1$ $\frac{p_{N_2}}{b_{N_2}} \simeq 0$, получаем:

$$v = \frac{4 G \pi^2 \cdot (b_0)^{\alpha'}_{N_2} (b_0)^{\beta'}_{H_2} \cdot P_{N_2}}{\sin^2 \alpha' \pi \cdot (f_{N_2} - f_{H_2})^2 p^{\beta'}_{H_2} \cdot p^{\alpha'}_{N_2}}, \tag{44}$$

$$w = \frac{4 G \pi^2 (b_0)^{\alpha' - \alpha}_{H_2} (b_0)^{\beta'}_{H_2} p^{\beta'}_{N_2}}{\sin^2 \alpha' \pi \cdot (f_{N_2} - f_{H_2})^2 \cdot p^{\beta'}_{H_2}}. \tag{45}$$

Из (44), (45), (15) и (17) получаем кинетическое уравнение

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{3\alpha'-\beta'}}{P_{NH_3}^{2\alpha'}} - k_2 \frac{P_{NH_3}^{2\beta'}}{P_{H_2}^{4\beta'}}, \tag{46}$$

которое при $\alpha' = 0{,}5$ переходит в

$$\omega = k_1 \frac{P_{N_2} P_{H_2}}{P_{NH_3}} - k_2 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^2} \tag{47}$$

аналогично (25). При этом вдали от равновесия максимальная скорость отвечает составу

$$P_{H_2} = P_{N_2}.$$

Энергию активации разложения аммиака найдем из значения k_2 в уравнении (47):

$$k_2 = \frac{4G\pi^2 (b_0)_{N_2}^{\alpha'-\alpha} (b_0)_{H_2}^{\beta'}}{\sin^2 \alpha' \pi (f_{N_2} - f_{H_2})^2} K^{2\beta'}, \tag{48}$$

которое дает

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2} = \frac{d \ln G}{dT} - \frac{2d \ln (f_{N_2} - f_{H_2})}{dT} + \frac{\beta' d \ln (b_0)_{H_2}}{dT} + \\ + (\alpha' - \alpha) \frac{d \ln (b_0)_{N_2}}{dT} + \frac{2\beta' d \ln K}{dT}.$$

Так как

$$\frac{d \ln (f_{N_2} - f_{H_2})}{dT} = + \frac{1}{T},$$

учитывая (37), получаем

$$E = E_{a_{N_2}} + \alpha' q_{N_2} + \beta' q_{H_2} + 2\beta Q + 2RT. \tag{49}$$

Заметим, что при $\alpha' = 0{,}5$, если попрежнему $\alpha = 0{,}5$ (как и на других катализаторах), то $f_{H_2} = 0$, т. е. водород адсорбируется на всех местах с одинаковой силой.

При $\alpha' = 0{,}5$

$$E = E_{a_{N_2}} + 0{,}5 q_{N_2} + 0{,}5 q_{H_2} + Q + 2RT \tag{50}$$

или

$$E = E' + 0{,}5 q_{H_2} + 2RT.$$

Учитывая, как и выше, бренстедовское соотношение, подставляя значения $E = 59\,250$, $E' = 46\,500$, $T = 873°$, находим

$$q_{H_2} = 18\,500 \text{ кал.}$$

Интегрируя (47), получаем уравнение

$$k = -0{,}5 \gamma^2 PV \ln (1 - x^2), \tag{51}$$

также близкое к (3).

В табл. 11 приведены константы k, рассчитанные из опытов с варьируемым составом смеси по уравнению (51).

Как видно, эти константы сохраняют удовлетворительное постоянство, правда, несколько хуже, чем k по уравнениям (3) и (27). Для решения

Таблица 11

Синтез аммиака на рутении, $t = 736°$ С

$P_{H_2} : P_{N_2}$	x	$k \cdot 10^{-4}$ [по уравнению (51)]
0,5	(0,912)	(1,00)
1	0,798	1,28
1,5	0,745	1,49
3,0	0,631	1,50
4,1	0,594	1,46
4,2	0,588	1,44
5,2	0,601	1,53
5,3	0,598	1,55
6,5	0,632	1,74
15,9	0,572	1,65

вопроса, какому из уравнений наши данные удовлетворяют лучше, были вычислены средние значения констант по всем трем уравнениям (при этом не принимались во внимание значения k при $x = 0{,}912$) и квадраты отклонений от этой средней величины для каждого состава смеси.

Таблица 12

	По уравнению (3)	По уравнению (27)	По уравнению (51)
k сред.	1,50	1,51	1,52
$\Sigma \Delta^2$	0,0700	0,0581	0,1247

В табл. 12 приведены средние значения констант, вычисленных по всем трем уравнениям, и сумма квадратов отклонений от этих средних значений $\Sigma\Delta^2$, минимальная величина которой может служить критерием лучшего согласия уравнения с опытными данными. Таблица показывает, что сумма квадратов отклонений от средней наименьшая, если константы рассчитаны по уравнению (27), т. е. кинетическое уравнение (24) несколько лучше удовлетворяет опытным данным, чем (47).

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по кинетике синтеза аммиака на рутении, как и значение энергии активации, могут быть истолкованы на основе предположения о влиянии адсорбции водорода на кинетику процесса, сохраняя в этой трактовке основную предпосылку об адсорбции азота как лимитирующей скорость стадии.

ВЫВОДЫ

Изучены кинетика синтеза аммиака на рутениевом катализаторе и найдено значение энергии активации. Результаты истолкованы с помощью предположения о влиянии адсорбции водорода на кинетику процесса. Выведено уравнение скорости реакции синтеза аммиака при значительной адсорбции водорода. Это уравнение в частном случае совпадает с уравнением, предложенным ранее Темкиным и Пыжевым, которое, следовательно, может быть справедливо и при наличии значительной адсорбции водорода. Полученное кинетическое уравнение согласуется с опытными результатами.

В заключение выражаю благодарность проф. М. И. Темкину за интерес к работе и ценные указания, а также Т. Д. Автократовой за приготовление препаратов соединений рутения, использованных при изготовлении катализаторов.

Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
3.III.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин М. и Пыжев В., Журн. физ. хим., **13**, 851, 1939.
2. Киперман С. и Темкин М., Журн. физ. хим., **20**, 369, 1946.
3. Киперман С. и Темкин М., Журн. физ. хим., **20**, 623, 1946.
4. Темкин М. и Киперман С., Журн. физ. хим. **21**, 927, 1947.
5. BASF, DRP, 292242, 252997, 1909, E. P. 145851, 1912.
6. Haber F. u. Le Rossignol R., ZS. Elektrochem., **19**, 69, 1913.
7. Müller E. u. Schwabe K., ZS. phys. Chem., **154**, 143, 1931; ZS. Elektrochem., **35**, 165, 1929.
8. Larson A. T. a. Dodge R. L., J. Am. Chem. Soc., **45**, 2918, 1923.
9. Темкин М., Журн. физ. хим., **15**, 296, 1941.
10. Киперман С. Л. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1946.
11. Šlygin A. u. Frumkin A., Acta Phys.-Chim., **3**, 791, 1935.
12. Flosdorf E. W. a. Kistiakowsky G. B., J. Phys. Chem., **34**, 1907, 1930.
13. Roberts J. K., Some Problems in Adsorption, Cambridge, 1939.

НАРУШЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Д. А. Петров

Кристаллизация твердого раствора из жидкости может быть, как известно, описана диаграммой состояния следующим образом.

При охлаждении жидкости состава c она оказывается насыщенной при температуре t относительно твердого раствора (рис. 1). Состояние жидкости в этот момент определяется точкой l_1 на кривой ликвидуса, а ее состав — точкой c на оси концентраций. При малейшем понижении температуры из жидкости начинают выделяться кристаллы твердого раствора, состав которых при начале выделения определяется точкой c'_s. При продолжающемся охлаждении составы обеих фаз будут непрерывно изменяться. При этом состав жидкости (c''_l, c'''_l и т. д.)

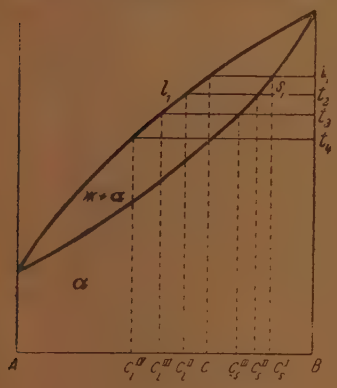


Рис. 1

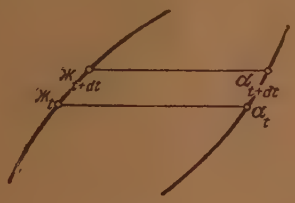


Рис. 2

будет постепенно удаляться от точки c (состава сплава), а состав твердого раствора (c''_s, c'''_s и т. д.) непрерывно приближаться к этой точке.

В конечном счете сплав затвердеет при температуре t_4 с образованием однородного твердого раствора, состав которого в этот момент совпадет с составом сплава.

Так как состав твердого раствора не остается постоянным, а непрерывно изменяется при кристаллизации, то превращение жидкости в твердый раствор следует рассматривать как два параллельно идущих процесса:

а) собственно образование кристаллов твердого раствора при температуре t (рис. 2):

$$ж_t \rightarrow \alpha_t;$$

б) изменение состава кристаллов, образовавшихся при более высокой температуре ($t + dt$ на рис. 2):

$$ж_t + \alpha_{t+dt} \rightarrow \alpha_t.$$

Первый процесс предполагает диффузию только в жидкой фазе и протекает сравнительно легко, по крайней мере в металлических сплавах.

Второй процесс предполагает диффузию также в твердой фазе. Он протекает медленно и тем более затруднен, чем ниже температура.

Поэтому, если скорость, с которой производится охлаждение сплава, превышает скорость идущих в сплаве изменений, равновесие в системе существенно нарушается.

При очень высоких скоростях охлаждения диффузия в твердой фазе может быть исключена вовсе. При еще более высоких скоростях охлаждения может быть исключена диффузия также в жидкой фазе. В последнем случае вещество затвердеет в стеклообразном состоянии. Этот случай мы не рассматриваем, предполагая в дальнейшем, что диффузия в жидкой фазе идет беспрепятственно.

При отсутствии диффузии в твердой фазе образовавшийся твердый раствор не будет однородным, а будет представлять непрерывную гамму составов, начинающуюся составом c'_s на рис. 1.

Возникает вопрос, каков же будет конечный член этой гаммы составов, если допустить, что диффузия в твердой фазе отсутствует вовсе? Иначе говоря, при какой температуре в этом случае закончится затвердевание сплава?

При отсутствии диффузии в твердой фазе второй из названных процессов при превращении жидкости в твердый раствор, т. е. изменение состава твердого раствора

$$ж_t + \alpha_{t+dt} \rightarrow \alpha_t,$$

совершенно не осуществляется.

Так как твердый раствор не принимает теперь участия в превращении, мы ничего не нарушим в наших рассуждениях, если допустим, что ведем процесс охлаждения таким образом, что непрерывно удаляем из жидкости образующиеся кристаллы твердого раствора.

Подобные условия для системы жидкость — пар осуществляются при так называемой простой или дифференциальной пере-

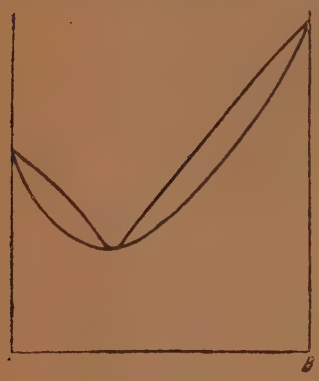


Рис. 3

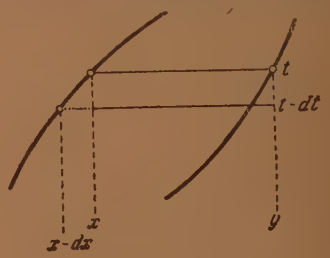


Рис. 4

гонке (дестилляции) жидкой смеси, при которой образующиеся пары непрерывно отводят и конденсируют (см., например, у Раковского [1], стр. 328—330).

При непрерывном отводе образующихся кристаллов твердого раствора сплав все время остается однофазным, а состав сплава непрерывно изменяется, оставаясь все время одинаковым с составом жидкости.

Поэтому превращение:

$$ж \rightarrow \alpha,$$

не заканчивается при температуре, отвечающей точке пересечения ординаты сплава с кривой солидуса, как это имело бы место при равновесном процессе, а продолжается до тех пор, пока составы жидкой и твердой фаз не станут одинаковыми, т. е. пока превращение не станет нонвариантным. Это будет иметь место при достижении точки затвердевания компонента A в случае нашей системы или точки минимума на кривой солидуса в случае диаграммы состояния на рис. 3.

Обратимся теперь к математическому анализу рассматриваемого процесса.

Обозначим концентрацию компонента B в жидкости при начале кристаллизации x (рис. 4), а ее массу m. Очевидно, масса компонента B в жидкости при температуре t будет xm.

Концентрацию B в твердом растворе при начале кристаллизация обозначим y.

При бесконечно малом понижении температуры концентрация B в жидкости уменьшится на dx, т. е. станет $x - dx$, а масса жидкости станет $m - dm$. Концентрация твердого раствора при отсутствии диффузии в нем останется прежней, т. е. y, масса его будет dm.

При температуре $t - dt$ масса компонента B в жидкости будет, следовательно,

$$(x - dx)\ (m - dm),$$

а в твердом растворе ydm.

Так как общая масса компонента B в сплаве остается постоянной, то

$$(x - dx)(m - dm) + ydm = xm; \tag{1}$$

отсюда

$$xm - mdx - xdm + dxdm + ydm = xm.$$

Пренебрегая бесконечно малой второго порядка, т. е. $dxdm$, имеем

$$-mdx - xdm + ydm = 0, \tag{2}$$

$$(y - x)\,dm = mdx,$$

$$\frac{dm}{m} = \frac{dx}{y - x}, \tag{3}$$

а после интегрирования:

$$\int_{m_1}^{m_0} \frac{dm}{m} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y - x},$$

где верхние пределы интегрирования отвечают началу кристаллизации, а нижние — любой температуре ниже. Из (4) имеем:

$$\ln \frac{m_0}{m_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y - x}\, dx. \tag{5}$$

В левой части уравнения m_1 представляет массу еще не закристаллизовавшейся жидкости. Конец кристаллизации отвечает, следовательно, равенству: $m_1 = 0$.

Но в таком случае:

$$\ln \frac{m_0}{m_1} = \ln \infty = \infty,$$

и, следовательно,

$$\int_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y - x}\, dx = \infty, \tag{6}$$

что при конечных пределах интегрирования может быть только в том случае, когда подинтегральная функция равна бесконечности, т. е.

$$\frac{1}{y - x} = \infty.$$

Но это значит, что $y - x = 0$, т. е. $y = x$.

Мы пришли, следовательно, к тому же результату, что и ранее, т. е. что кристаллизация при отсутствии диффузии в твердом растворе может закончиться только тогда, когда будет достигнуто равенство составов жидкости и твердого раствора.

Составы твердого раствора и жидкости, находящихся в равновесии, связаны между собой функционально, т. е.

$$y = f(x).$$

Решение интеграла $\int \frac{dx}{y-x} = \int \frac{dx}{f(x)-x}$ возможно, если известна $f(x)$.

Каков бы ни был вид этой функции, при $x = 0$ и $x = 1$, т. е. для чистых компонентов, функция принимает те же значения, т. е. $y = f(0) = 0$ и $y = f(1) = 1$. Между этими крайними значениями, т. е. для смесей компонентов, x и y в общем случае различны.

Этим условиям может удовлетворять, вообще говоря, ряд функций, в зависимости от природы системы.

Простая зависимость между x и y существует для идеальных растворов (ср. [1], стр. 326):

$$y = \frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x}, \tag{7}$$

где α — константа, зависящая от соотношения температур плавления компонентов.

Воспользуемся этой зависимостью, чтобы конкретизировать интеграл (5) и дать более подробный анализ интересующего нас явления.

Подставляя значение y из (7) в выражение подинтегральной функции, имеем:

$$\frac{1}{y-x} = \frac{1+(\alpha-1)x}{\alpha-x-x-x^2(\alpha-1)} = \frac{1+(\alpha-1)x}{x(\alpha-1)(1-x)} = \frac{\alpha x}{x(\alpha-1)(1-x)} + \frac{1-x}{x(\alpha-1)(1-x)} = \frac{1}{\alpha-1}\left(\frac{\alpha}{1-x} + \frac{1}{x}\right). \tag{8}$$

Интеграл (5) принимает значение:

$$\ln\frac{m_0}{m_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y-x}\,dx = \frac{1}{\alpha-1}\left(\int_{x_1}^{x_0}\frac{dx}{x} + \alpha\int_{x_1}^{x_0}\frac{dx}{1-x}\right) = \frac{1}{\alpha-1}\left(\ln\frac{x_0}{x_1} + \alpha\ln\frac{1-x_1}{1-x_0}\right). \tag{9}$$

Для графического представления результатов анализа, которое последует, удобно α принять равным трем. Тогда

$$y = \frac{3x}{1+2x}, \tag{10}$$

$$\ln\frac{m_0}{m_1} = \int_{x_1}^{x_0}\frac{1}{y-x}\,dx = \frac{1}{2}\left(\ln\frac{x_0}{x_1} + 3\ln\frac{1-x_1}{1-x_0}\right). \tag{11}$$

Принимая в выражении $\ln \frac{m_0}{m_1}$ $m_0 = 1$ и заменяя натуральные логарифмы десятичными, имеем:

$$\lg \frac{1}{m_1} = \frac{1}{2} \left(\lg \frac{x_0}{x_1} + 3 \lg \frac{1 - x_1}{1 - x_0} \right). \qquad (12)$$

Рис. 5 представляет диаграмму состояния, в которой кривая ликвидуса вычерчена произвольно, а кривая солидуса связана с ней уравнением (10).

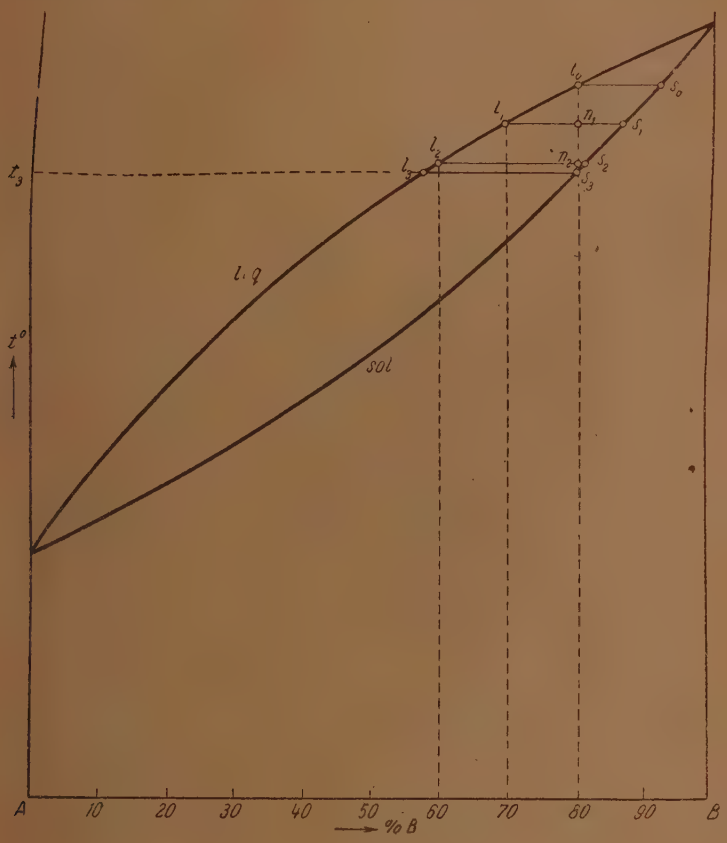


Рис. 5

Выражение (12) позволяет нам проследить за кристаллизацией любого сплава на рис. 5, не сопровождающейся диффузией в твердом растворе.

Напомним, что в выражении (12) x_0 представляет содержание B в жидкости в начале кристаллизации (следовательно, также состав сплава), x_1 — то же при любой температуре (t_1) ниже, m_1 — массу жидкости, остающейся еще не превращенной при той же температуре (t_1).

Проследим за охлаждением сплава с 80% B. В этом случае $x_0 = 0{,}8$. При температуре начала кристаллизации $x_1 = x_0 = 0{,}8$, $m_1 = 1$ (мы положили ранее массу сплава $m_0 = 1$). Этому моменту отвечает точка l_0 на кривой liq (рис. 5).

При температуре, отвечающей содержанию 70% B в жидкости, следовательно, при $x_1 = 0{,}7$ (точка l_1 на кривой liq) часть жидкости уже затвердела. Эта масса затвердевшей жидкости или, что то же, масса образовавшегося к этому моменту твердого раствора, очевидно, равна $1 - m_1 = m_\alpha$.

Величину m_1 определяем из уравнения (12), подставляя для x_0 и x_1 их численные значения, т. е. 0,8 и 0,7.

Определяем подобным же образом m_1 для $x_1 = 0{,}6$; $x_1 = 0{,}5$ и т. д.

Эти вычисленные значения m_1 вместе со значениями m_α приведены в табл. 1.

Пользуясь таблицей, мы можем описать процесс кристаллизации жидкости кривой в координатах m_α, x или в координатах m_α, t, как это сделано на рис. 6, поскольку каждому значению x_1 отвечает определенная температура, которую заимствуем из диаграммы состояния.

Таблица 1

x_0	x_1	m_1	$m_\alpha = 1 - m_1$
0,8	0,8	1,00	0,00
	0,7	0,51	0,49
	0,6	0,31	0,69
	0,5	0,20	0,80
	0,4	0,137	0,863
	0,3	0,095	0,905
	0,2	0,063	0,937
	0,1	0,037	0,963
	0,08	0,034	0,966
	0,06	0,024	0,976
	0,04	0,021	0,979
	0,02	0,016	0,984
	0,01	0,01	0,99
	0,00	0,00	1,00

Подобные кривые легко построить для любой концентрации. На рис. 6 это сделано для 80, 60, 40, 20 и 10% B (кривые b).

Все эти кривые сходятся в одной и той же точке, отвечающей температуре плавления компонента A, как это и должно иметь место при отсутствии диффузии в твердом растворе.

Кривые a на той же диаграмме отвечают кристаллизации сплавов для случая, когда диффузия в твердом растворе ничем не нарушена, т. е. для равновесного процесса.

Эти кривые легко построить, пользуясь известным правилом отрезков. Так, для сплава, например, с 80% B, количество m_α твердого раствора, образовавшегося к моменту, когда концентрация жидкости достигла величины $x_1 = 0{,}7$, определится отношением $\frac{n_1 l_1}{s_1 l_1}$ (ср. рис. 5), для $x_1 = 0{,}6$ — отношением $\frac{n_2 l_2}{s_2 l_2}$ и т. д.

Кривые a достигают значения $m_\alpha = 1$ при температурах, отвечающих пересечениям ординат сплавов с кривой sol, т. е. точке s_3 (рис. 5), например, для сплава с 80% B.

Сопоставляя кривые a и b для какого-либо сплава, например для того же сплава с 80% B, легко видеть, что к тому моменту, когда при равновесном охлаждении затвердевание жидкости заканчивается (при температуре t_3 на рис. 5 и 6), часть жидкости в случае отсутствия диффузии в твердом растворе остается не затвердевшей. Масса ее определяется разностью абсцисс кривых a и b при этой температуре и составляет для сплава с 80% B $1 - 0{,}72 = 0{,}28$, или 28% общей массы сплава. Как раз эта часть жидкости была бы израсходована при равновесном охлаждении на изменение состава кристаллов твердого раствора соответственно процессу (см. выше):

$$ж_t + \alpha_{t+dt} \rightarrow \alpha_t.$$

Определяя разности абсцисс кривых a и b для ряда температур (выше t_3), мы можем построить кривую (c на рис. 7), которая характеризует изменение массы жидкости, расходуемой в этом процессе, с температурой.

На рис. 7 такие кривые вычерчены для нескольких концентраций сплавов, тех же, что на рис. 6.

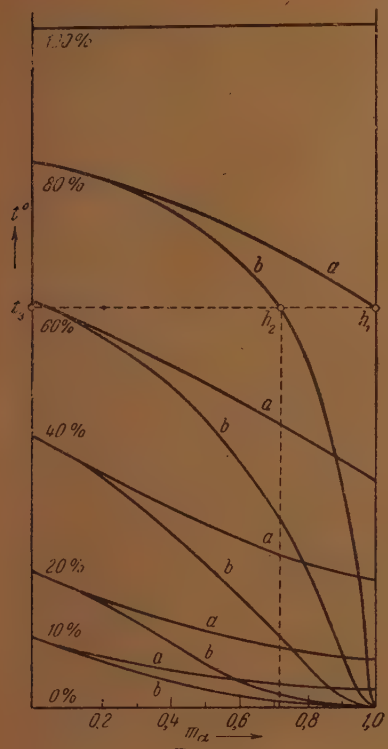


Рис. 6

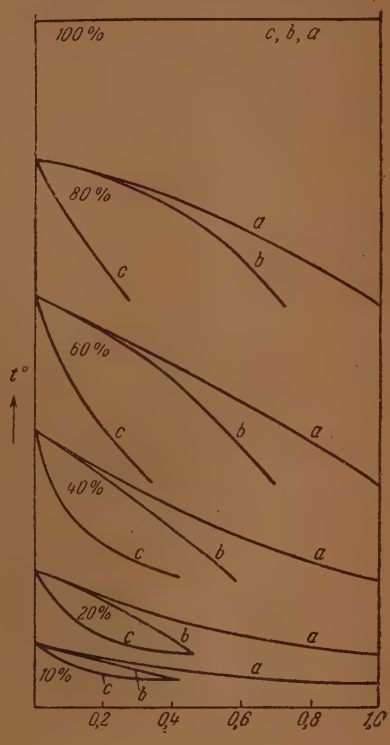


Рис. 7

Кривые a и b на этом рисунке те же, что на рис. 6, с тем только изменением, что кривые b обрываются при температурах, отвечающих концу кристаллизации сплавов при равновесном охлаждении.

Нам удалось, таким образом, разделить количественно процесс затвердевания жидкости, описываемый кривыми a на рис. 7, на два частичных процесса: 1) собственно образование кристаллов твердого раствора (непосредственно из жидкости), которое характеризуется кривыми b, и 2) образование твердого раствора путем изменения его состава в процессе охлаждения (через посредство диффузии в твердой фазе), что характеризуется кривыми c.

Задачу, решенную здесь для теоретического случая, можно решить для любой реальной системы, идя, правда, несколько иным, графическим путем, поскольку функция $f(x)$ для реальных систем обычно неизвестна.

В этом случае поступают так (ср. [1]), стр. 330). Находят из диаграммы состояния реальной системы значения y и x для нескольких температур, вычисляют отсюда значения $\frac{1}{y-x}$ и строят кривую в координатах $\frac{1}{y-x}$, x.

На рис. 8 это сделано для системы Bi — Sb, диаграмма состояния которой (рис. 9) заимствована у Хансена [2] и которая нас будет еще интересовать в дальнейшем.

Кривая $\frac{1}{y-x}$, уходит в бесконечность у ординат компонентов.

Интеграл $\int\limits_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y-x} dx$ численно равен площади, лежащей под кривой между ординатами, отвечающими значениям x_0 и x_1.

Пусть необходимо определить массу еще незатвердевшей жидкости в случае охлаждения сплава с 80% Sb к моменту, когда концентрация Sb в жидкости станет равной 40%. В данном случае $x_0 = 0{,}8$; $x_1 = 0{,}4$.

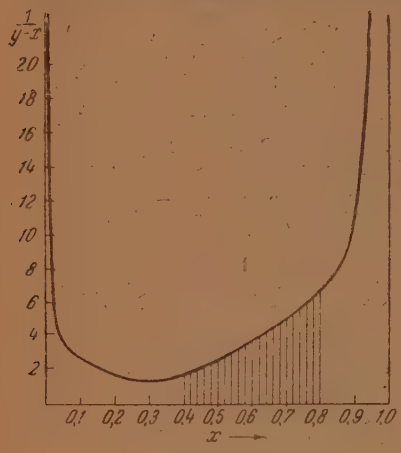


Рис. 8

Интеграл $\int\limits_{x_1}^{x_0} \frac{1}{y-x} dx$ численно равен заштрихованной площади. Примем эту площадь за трапецию. Тогда величина ее приблизительно равна $\frac{2+6{,}7}{2} \cdot 0{,}4 = 1{,}74$ (произведение полусуммы оснований на высоту).

Следовательно, из (5), полагая $m_0 = 1$, имеем $\ln \frac{1}{m_1} = 1{,}74$ или, переходя к десятичным логарифмам, $\lg \frac{1}{m_1} = \frac{1{,}74}{2{,}3026}$ или $\lg m_1 = -\frac{1{,}74}{2{,}3026} = -0{,}748 = \bar{1}{,}252$, откуда $m_1 = 0{,}179$, тогда как, если бы затвердевание протекало в равновесных условиях, та же величина, как легко определить из диаграммы состояния (рис. 9), пользуясь правилом отрезков, составляла бы $m_1 = 0{,}129$.

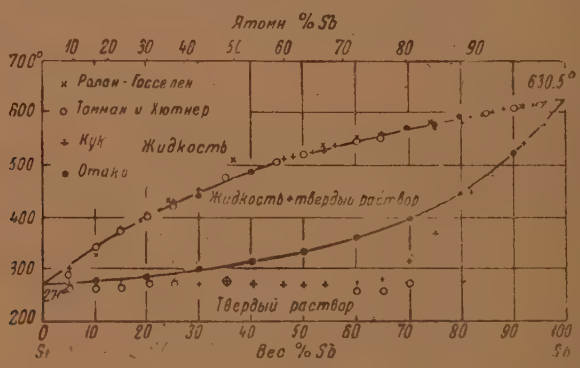


Рис. 9

Вернемся к исходному положению.

Мы показали, что при отсутствии диффузии в твердом растворе затвердевание любого сплава в случае непрерывного ряда твердых растворов заканчивается при температуре плавления компонента на рис. 1 или в точке минимума на рис. 3.

Но в таком случае на кривой охлаждения любого сплава конец затвердевания будет отмечен при постоянной температуре. В обоих случаях диаграмма состояния, построенная по кривым охлаждения, будет выглядеть так, как если бы в системе имело место образование эвтектической

смеси чистых компонентов, не образующих твердых растворов между собой (рис. 10).

Обратимся к фактам. Наиболее яркое подтверждение этому мы находим в диаграмме состояния Sb — Bi и Si — Ge (рис. 9 и 11).

В обоих случаях мы имеем дело с элементами, в которых металлический характер выражен сравнительно слабо. Висмут и сурьма кристаллизуются в ромбоэдрической решетке, кремний и германий — в решетке алмаза. В решетках элементов обеих систем явно выражена ковалентная связь между атомами, так же как и в решетках их твердых растворов. Диффузия в подобных твердых растворах поэтому очень затруднена.

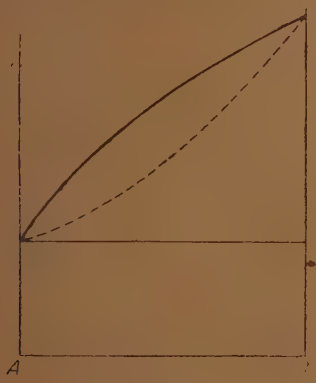


Рис. 10

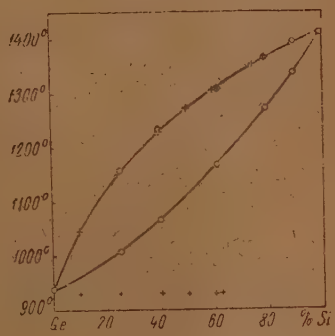


Рис. 11

Об этом свидетельствуют следующие замечания авторов диаграммы состояния Si — Ge [3].

«В области 0—60 ат % Si были установлены явно выраженные тепловые эффекты около 930°, т. е. чуть ниже точки плавления Ge, которые отвечали кристаллизации при постоянной температуре. Можно было поэтому принять, что эти остановки вызваны нарушением равновесия между выделившимися кристаллами и жидкостью.

Сплавы были поэтому отожжены 5 недель между 1050° и 910°. Все же на рентгенограммах сплавов от 0 до 50% Si были обнаружены две серии линий — Ge и Si. Образцы были отожжены еще 6 месяцев при 900°. Результатом этого было дальнейшее смещение линий на рентгенограммах в смысле расширения области твердых растворов. Но все же две серии линий сохранились.

Тогда сплавы были измельчены в порошок, спрессованы и выдержаны при 925° для сплавов с 10—30 ат % Si и при 1045° — с 40—62 ат. % Si в течение 5—7 месяцев. Только теперь удалось перевести все образцы в гомогенное состояние».

На рис. 12 приведены экспериментальные кривые охлаждения для сплавов Sb — Bi, полученные Куком [4] в условиях охлаждения сплавов в печи (общее время охлаждения около 1 часа). Диффузия в твердом растворе в этих сплавах чрезвычайно замедлена, о чем свидетельствуют кривые с 40% и более Bi, указывающие на затвердевание сплавов при температуре плавления Bi. Все же при более высоких температурах как в этих сплавах, так и в сплавах Si — Ge диффузия в известной мере осуществляется, поскольку сплавы с меньшим содержанием Bi или Ge затвердевают выше температуры плавления этих металлов.

Кривые охлаждения, снимаемые при термическом анализе, записываются в координатах температура — время превращения. Кривые на рис. 6 представляют кривые температура — масса образующегося твердого раствора. Так как время превращения пропорционально массе об-

разующейся фазы, то кривые охлаждения и кривые на рис. 6 должны быть одинаковы по своему характеру, что мы и видим. Обе серии кривых в температурном интервале превращения обращены выпуклостью вверх при более высоких температурах, переходя при более низких температурах в вогнутые кривые с близким к горизонтальному участком в конце затвердевания.

Исследование диаграммы состояния Sb — Bi представляло в свое время особые затруднения, но тем не менее вопрос о непрерывном ряде твердых растворов был решен в самых первых работах.

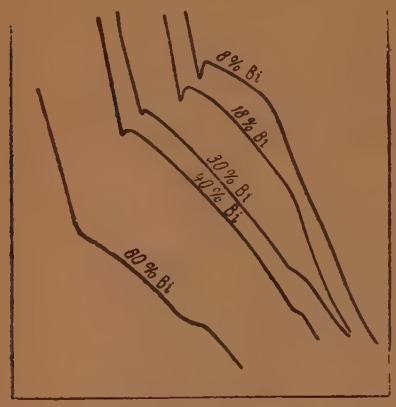


Рис. 12. Кривые охлаждения сплавов Sb — Bi

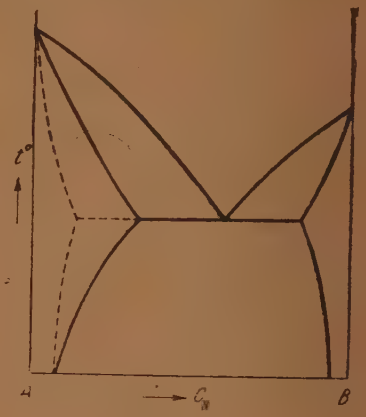


Рис. 13

Но часто эти затруднения приводят к неправильным результатам при изучении диаграмм состояния. Так, в системе Au — Cu Робертс Аустен и Розе [5] установили в 1900 г. эвтектический разрыв растворимости в значительном интервале концентраций между 18 и 73% Cu. В 1907 г. Курнаков и Жемчужный [6] исправили эту ошибку, установив непрерывный ряд твердых растворов.

В системе Au — Ni Левин [7] в 1905 г. также установил эвтектический разрыв в интервале от 10 до 80% Ni. Де-Цезарис [8] подтвердил этот результат. Только в 1926 г. Френкель и Штерн [9] исправили эту ошибку, показав, что Au и Ni смешиваются в твердом состоянии во всех отношениях.

Результаты, полученные для систем с непрерывным рядом твердых растворов, легко распространить на системы, образующие эвтектические смеси твердых растворов. В этом случае, очевидно, затвердевание всех сплавов при отсутствии диффузии в твердом растворе будет заканчиваться нонвариантным (трехфазным) процессом, который не требует диффузии в твердой фазе. Эвтектика при этом, очевидно, появляется при малейших добавках второго компонента. Диаграмма состояния подобной системы, построенная на основании кривых охлаждения, выглядела бы так, как если бы выделялась эвтектическая смесь чистых компонентов, но не их твердых растворов.

В качестве иллюстрации к этому положению укажем, что вторая фаза легко обнаруживается в сплавах Al-Cu, Al-Mg, Al-Zn при содержании 0,5% Cu ; 1% Mg и 3% Zn соответственно при отливке этих сплавов в тонкостенный (1 мм) алюминиевый стаканчик небольшого диаметра, помещенный в воду.

Напомним, что концентрация твердого раствора при температуре выделения эвтектики в указанных системах составляет: 5,65% Cu, 15,6% Mg, 83% Zn. Указанные выше концентрации сплавов были наимень-

шими из исследованных нами. Вероятно выделение второй фазы в условиях быстрого охлаждения при еще меньших концентрациях.

В практике термического анализа при сравнительно медленном охлаждении результаты будут, очевидно, промежуточными между этими крайними и теми, которые получаются в условиях равновесного охлаждения. Эти нарушения равновесия выражают часто на диаграмме состояния, вычерчивая так называемые «неравновесные линии» (пунктирные на рис. 13).

Появление этих линий в диаграмме состояния дает повод к неправильному толкованию сущности происходящих при охлаждении процессов кристаллизации твердого раствора. Принимают, что действительный состав кристаллов твердого раствора изменяется не по «равновесной» линии sol, а по некоторой иной, «неравновесной», смещающейся в зависимости от условий охлаждения. Принимают при этом, что при эвтектической температуре состав кристаллов твердого раствора не достигает предельного насыщения по диаграмме состояния.

Эти неправильные представления имеют свои корни в том,

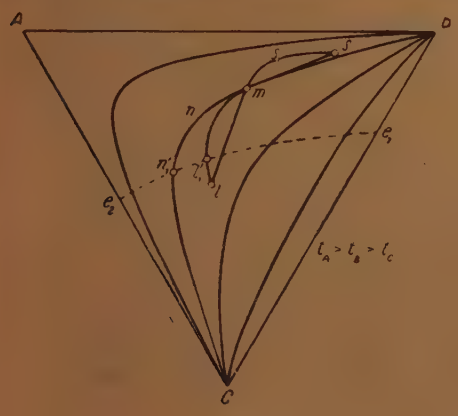


Рис. 14

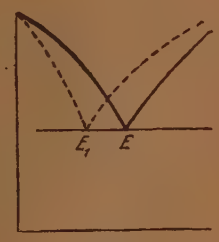


Рис. 15

что, применяя для построения диаграммы состояния термический анализ, обычно получают линию sol как линию затвердевания из кривых охлаждения, тогда как последние часто — продукт неправильно поставленного эксперимента. В данном случае термический анализ является несовершенным методом.

Еще более искаженные данные могут быть получены при суждении по кривым охлаждения о диаграмме состояния тройных систем. Не входя в подробности этого вопроса, иллюстрируем возможные в этом случае отступления на примере тройной системы с непрерывным рядом твердых растворов (рис. 14). При равновесном охлаждении жидкости m состав ее в процессе кристаллизации будет изменяться по некоторой кривой $ml_1'l$. В точке l кристаллизация закончится.

При отсутствии диффузии в твердом растворе состав этой же жидкости будет изменяться по некоторой другой кривой $mnn_1'C$. Затвердевание закончится только в точке плавления наиболее легкоплавкого компонента (C).

Если бы на пути изменения состава жидкости лежала эвтектическая кривая (намеченная на рис. 14 кривой e_1e_2), то кристаллизация на этой кривой началась бы при температуре более низкой (в точке e_1'), чем при равновесном охлаждении (в точке l_1').

При наличии тройной эвтектики в тройной системе точка E, отвечающая кристаллизации тройной эвтектики на вертикальных разрезах (рис. 15), смещается по концентрации. Часто применяемое построение тройной диаграммы по диаграммам разрезов приводит к неправильному установлению положения тройной эвтектической точки.

ВЫВОДЫ

1. Превращение жидкой фазы в твердый раствор состоит из двух параллельно идущих, но существенно различных процессов:

а) собственно образования кристаллов твердого раствора при данной температуре (t):

$$ж_t \rightarrow \alpha_t;$$

б) изменения состава кристаллов, образовавшихся при более высокой температуре ($t + dt$):

$$ж_t + \alpha_{t+dt} \rightarrow \alpha_t.$$

2. Первый процесс предполагает диффузию только в жидкой фазе, второй — диффузию также в твердой фазе.

3. При отсутствии диффузии в твердой фазе (при очень быстром охлаждении) жидкость не расходуется на изменение состава кристаллов и затвердевание не заканчивается при температурах, отвечающих линии sol на диаграмме состояния.

4. В системе, образованной непрерывным рядом твердых растворов, затвердевание любого сплава, даже с самыми малыми добавками второго компонента, заканчивается в этом случае только в точке плавления более легкоплавкого компонента или в точке минимума на кривой sol.

При образовании эвтектической смеси твердых растворов эвтектика появляется при малейших добавках второго компонента, независимо от распространения области твердых растворов.

5. В тройных системах вместе с тем неточно устанавливаются температуры, отвечающие началу кристаллизации двойных эвтектик.

6. В практических условиях работы в зависимости от скорости охлаждения получают результаты, более или менее близкие к действительным.

Часто на основании этих результатов вычерчивают на диаграмме состояния линии так называемого «неравновесного» солидуса, придавая им тот же смысл, что и истинной линии солидуса. Это представление не является правильным, и подобные линии, строго говоря, не должны иметь места в диаграмме состояния.

Академия Наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила
10 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, Введение в физическую химию. Москва, 1938.
2. Хансен М., Структуры бинарных сплавов, стр. 320—323, 1941.
3. Stöhr u. Klemm, ZS. anorg. Chem., **241**, 405, 1939.
4. Cook, Journ. Inst. Met., **28**, 421—436, 1922.
5. Roberts-Austen W. a. Kirke Rose T., Proc. Roy. Soc., London, **67**, 105—112, 1900.
6. Курнаков Н. и Жемчужный С., Журнал Русского физико-химического общества, **38**, 1078, 1906, **39**, 211, 1907, ZS. anorg. allg. Chem., **54**, 158—165, 1907.
7. Levin M., ZS. anorg. allg. Chem., **45**, 238—242, 1905.
8. Cesaris P. de, Gazzetta Chimica Italiana, **43**, II, 609—611, 1913.
9. Fraenkel W. u. Stern A., ZS. anorg. allg. Chem., **151**, 105—108, 1926.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

В. К. Семенченко

1

Эренфест [1] назвал фазовыми переходами II рода (ф. п. II р. в дальнейшем) такие изменения состояния, в которых энтропия и объем не меняются, но теплоемкость и термический коэффициент расширения испытывают скачок. Следовательно, по его менению, порядок фазового перехода определяется порядком тех производных термодинамического потенциала, которые испытывают в точке перехода конечное изменение. Лауэ и Юсти [2] высказали предположение о возможности фазовых переходов III рода и указали на некоторые затруднения, связанные с толкованием, предложенным Эренфестом.

Ф. п. II р. являются весьма распространенными. К ним принадлежат превращения ферромагнетиков в парамагнетики, соответствующий переход для сегнетоэлектриков, многочисленные случаи ф. п. II р. в одно- и двухкомпонентных кристаллах и два перехода в сверхсостояния: сверхпроводимости и сверхтекучести.

С точки зрения Эренфеста уравнение Клайперона-Клаузиуса является основой теории ф. п. II р. Мы возьмем это уравнение в обобщенном виде:

$$\frac{dX_i}{dT}=\frac{\delta S}{\delta x_i}, \tag{1,1}$$

X_i обозначает здесь обобщенную силу (давление p, напряженность магнитных H и электрических E полей и т. д.), x_i представляют соответствующие им обобщенные координаты, знак δ — изменение величины при соответствующем фазовом переходе. При $\delta S=0$; $\delta x_i=0$ мы получаем неопределенность, раскрывая которую, находим:

$$\frac{dX_i}{dT}=\frac{0}{0}=\frac{\delta C_{X_i, X_j}}{T\delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i, X_j}}, \tag{2}$$

$C_{X_iX_j}$ обозначает теплоемкость при постоянстве всех обобщенных сил X_i, X_j, $\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i, X_j}$ — термический коэффициент при тех же условиях.

Написав в (1,1) в обращенном виде и раскрывая получающуюся неопределенность, мы найдем:

$$\frac{dT}{dX_i}=\frac{0}{0}=\frac{\delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}}{\delta\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}}=-\frac{\delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}}{\delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i, X_j}}, \tag{1,3}$$

так как $\left(\frac{\partial S}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}=-\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i, X_j}$, по уравнению:

$$dz=-SdT+\sum_i x_i dX_i.$$

Комбинируя (1,2) и (1,3), мы получим:

$$\delta c_{X_i, X_j} = -T\left(\frac{dX_i}{dT}\right)^2 \delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}, \tag{1,4}$$

$$\delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i} = -\left(\frac{\partial X_i}{dT}\right) \delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T, X_j}. \tag{1,5}$$

Уравнения (1,4) и (1,5) представляют основу термодинамической теории ф. п. II р.

Иногда удобнее пользоваться другой формой уравнения Клайперона-Клаузиуса, получающейся из свободной энергии:

$$\frac{dx_i}{dT} = -\frac{\delta S}{\delta X_i}, \tag{1,6}$$

из которого аналогичным образом находим:

$$\delta c_{x_i x_j} = -T\left(\frac{dx_i}{dT}\right)^2 \delta\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{T, x_j}, \tag{1,7}$$

$$\delta\left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{x_i, x_j} = \frac{dx_i}{dT} \delta\left(\frac{dX_i}{dx_i}\right)_{T, x_j}. \tag{1,8}$$

При замене X_i, x_i их значениями (1,4), (1,5), (1,7), (1,8) дают частные формы уравнения Эренфеста ($x_i = p$, $x_i = v$), уравнение ферромагнетиков $X_i = H$, $x_i = J$ (намагничиванию) и т. д. Например, для скачка теплоемкости и температурного коэффициента намагничивания ферромагнетиков в точке Кюри мы имеем:

$$\delta c_{p, H} = -T\left(\frac{dH}{dT}\right)^2 \delta\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_{T, p}, \tag{1,9}$$

$$\delta\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H, p} = -\frac{dH}{dT} \delta\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{T, p}. \tag{1,10}$$

Ландау [3] дал теорию ф. п. II р., рассматривая их как явления упорядочения, что, как мы увидим дальше, представляет собою ограничение, неоправдываемое действительностью. Ф. п. II р. не исчерпываются явлениями упорядочения в кристаллических системах, а охватывают гораздо более широкий круг явлений.

2

Однако к ф. п. II р. можно подойти и с совершенно другой точки зрения. Термодинамический потенциал Z представляет собой некоторую поверхность, определяемую уравнением $Z = Z(T, p)$. В случае равновесия двух фаз 1 и 2 $Z' = Z^2$ вдоль некоторой линии пересечения поверхностей. Если мы спроектируем эту линию на плоскость p, T или общее X_i, T, мы получим кривую $X_i = X_i(T)$, являющуюся кривой фазового равновесия. Область равновесия двух фаз ограничена одной или двумя (в случае, например, бинарных систем) критическими температурами, которым соответствует и некоторое критическое значение координаты x_i. Критическая точка является точкой прекращения, за ней обе поверхности Z сливаются в одну, т. е. может существовать только одна фаза. В точке прекращения $dX_i/dT = 0/0$, что физически следует из равенства всех параметров для критической фазы ($S_1 = S_2$, $v_1 = v_2$). Следовательно, критическое состояние соответствует ф. п. II р. Хотя экспериментальные данные по теплоемкостям и коэффициентам термического расширения вблизи критической точки весьма скудны, однако для H_2O, пользуясь

таблицами Вукаловича [4], мы могли получить кривые рис. 1 и 2, с несомненностью показывающие наличие характерной точки у H_2O вблизи критической температуры.

Обычно уравнением состояния называют уравнение, связывающее p, v, T и получающееся дифференцированием Z- или F-потенциалов. Однако с термодинамической и статистической точек зрения в тех случаях, когда Z является функцией не только T и p, но и других обобщенных сил X_i, а F — соответствующих этим силам координат x_i, любые из уравнений

$$x_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)_{T,\, X_j}; \quad X_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{T,\, x_j} \qquad (2,1)$$

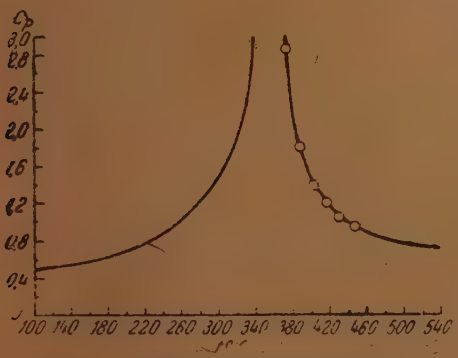


Рис. 1. Скачок теплоемкости H_2O

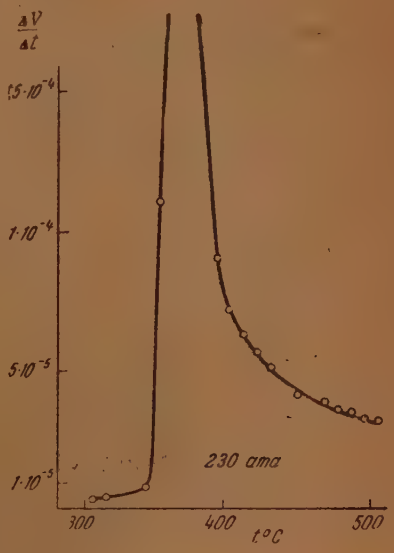


Рис. 2. Скачок коэффициента термического расширения у H_2O

являются также уравнениям состояния. В определенных областях эти уравнения состояния могут иметь несколько решений для соответствующих x_i, т. е. соответствовать нескольким фазам, хотя эти фазы не всегда довлетворяют классическому определению. На соответствующих кривых будут иметься точки прекращения, аналогичные критической точке на кривой $p = p(T)$. Уравнение Вейса и его квантовое уточнение являются магнитными уравнениями состояния несколько более грубыми, чем уравнение ван-дер-Ваальса. Внутреннее поле H_i представляет собой аналог внутреннего давления, температура Кюри — аналог критической температуры, точка Кюри или λ-точка — аналог критической точки. Какой бы ф. п. II р. мы ни взяли, можно всегда заметить, что точка Кюри соответствует исчезновению одной из фаз и поэтому ей на кривой $X_i = X_i(T)$ должна соответствовать точка прекращения. Действительно, ферромагнетики и сегнетоэлектрики не существуют выше точки Кюри, так же как гелий II и сверхпроводники не могут существовать выше λ-точки. Однако ниже точки Кюри сегнетоэлектрики, парамагнетики, гелий I и проводники в обычном состоянии существуют, т. е. мы действительно имеем ниже некоторой критической температуры наличие двух фаз — областей спонтанного намагничения и парамагнетика, сверхпроводника и обычного проводника, гелия I и гелия II, так же как ниже критической температуры в обычном случае пар и жидкость.

Несмотря на то что уравнение ван-дер-Ваальса является весьма грубым приближением, оно дает указание на скачок $(\partial v / \partial T)_p$ в критической точке. Действительно, дифференцируя уравнение ван-дер-Ваальса при $p = \text{const}$, мы получим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Rv^2(v-b)}{RTv^3 - 2a(v-b)^2}. \qquad (2,2)$$

При $p = p_k$ (критическому):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p_k, T_k, v_k} = \frac{27b^3R}{\frac{R27b^3 8a}{87Rb} - 2{,}4ab^2} = \infty. \qquad (2{,}3)$$

Такой же результат дает и уравнение Клаузиуса.

Если $p \neq p_k$, то v_k будет достигнуто на изохоре $p = \text{const}$ при иной температуре, а поэтому знаменатель в (2,2) не может обратиться в нуль, хотя может пройти через некоторый минимум и даст тогда ложную λ-точку. Истинная λ-точка соответствует максимуму огибающей всех кривых уравнения (2,2).

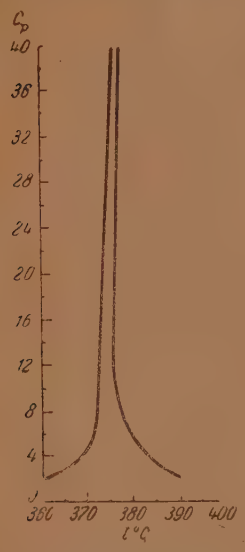


Рис. 3. Скачок теплоемкости H_2O при $p = 220$ ата

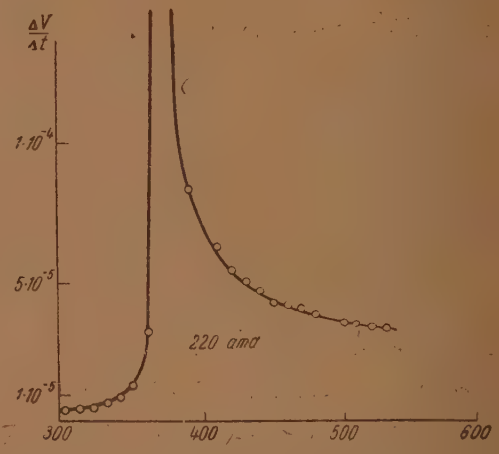


Рис. 4. Скачок коэффициента термического расширения у H_2O при $p = 220$ ата

Еще Голицин [5] указал, что температуру исчезновения мениска, температуру абсолютного кипения, как ее удачно назвал Менделеев, нельзя отождествлять с критической температурой в собственном смысле этого слова, т. е. с температурой, при которой обе фазы делаются тождественными. Работа Голицина подверглась суровой критике Столетова и была забыта, но в тридцатых годах XX века канадские физики [6] экспериментально, а Майер [7] и его сотрудники теоретически пришли к тем же заключениям.

Таким образом, мы приходим к определению ф. п. II р. как критических явлений в обобщенном смысле слова, которым соответствует точка прекращения на кривой $X_i = X_i(T)$. За точкой прекращения обе фазы тождественны. Это определение позволяет разделить ф. п. II р. на ложные и истинные. Ложными ф. п. II р. будут переходы, соответствующие «точке исчезновения» конденсированной фазы, т. е. уходу с равновесной кривой $X_i = X_i(T)$ в область, где конденсированная фаза вообще не может существовать. Например, на кривой p_1T, идя вдоль изобары $p = 220$ атм. (рис. 3 и 4), мы доходим до температуры, при которой вода кипит под этим давлением и поэтому дальше жидкая фаза существовать уже не может. Эта точка кипения и будет ложной λ-точкой, C_p и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$ пара

дадут здесь максимумы, которые, однако, будут ниже максимумов, соответствующих критической температуре.

Таблица 1

Критические явления, соответствующие фазовым переходам II рода

Однокомпонентные системы

Конденсированная фаза	«Газообразная» фаза	Уравнение состояния	Величины, проходящие через экстремум
1) Обычные жидкости	Насыщенный пар	$p=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, $v=\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
2) Ферромагнетик	Парамагнетик	$J=\left(\frac{\partial z}{\partial H}\right)_{T,p}$	$C_{p,H}, \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_T$
3) Сегнетоэлектрик	Диэлектрик	$P=\left(\frac{\partial z}{\partial E}\right)_{T,p}$	$C_{p,E}, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$
4) Сверхпроводник (диамагнетик?)	Обычный проводник	$J=\left(\frac{\partial z}{\partial H}\right)_{T,p}$	$C_{p,H}, \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$
5) He II	He I	$v=\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_p$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
6) Молекулы кристалла без ротационных степеней свободы	Вращающиеся молекулы кристалла	$P=\left(\frac{\partial z}{\partial E}\right)_{T,p}$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$

(Аналоги сегнетоэлектриков и ферромагнетиков при $H=0$, $E=0$)

Двухкомпонентные системы

1) Однокомпонентные кристаллы (Второй компонент—пустые места в решетке)	Неупорядоченно расположенные дырки	$v=\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
2) Твердые растворы	Неупорядоченно расположенные атомы или молекулы	$v=\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Двухкомпонентные и двухфазные жидкие и твердые растворы

3) Фаза с большей концентрацией одного из веществ (фактически обе фазы равноправны)	Фаза с меньшей концентрацией	$v=\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_{T,p}$	$C_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

В табл. 1 мы даем классификацию известных ф. п. II р., мы разделяем ф. п. II р. в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Ф. п. II р. в сверхпроводниках и в He изучались (особенно вторые) главным образом с точки зрения динамических (проводимость, вязкость, теплопроводность), а не равновесных характеристик. Поэтому здесь не вполне ясен тип самого перехода. Самым важным при переходах в сверхсостояния является, впрочем, то, что сверхсостояния с термодинамической точки зрения являются вырожденными состояниями, при которых $S=\text{const}$, $T=0$. В сверхсостоянии все процессы обратимы и теплорассеяние невозможно, здесь мы имеем дело с реально обратимыми процессами, протекающими с конечной скоростью. Ф. п. II р. в однокомпонентных

кристаллах (NH_3Cl, FeO, H_2S и т. д.), истолкованные Паулингом как прекращение вращения каких-либо молекулярных групп (NH_4), являются аналогами возникновения областей спонтанного намагничивания или поляризации при отсутствии внешнего поля.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Перейдем к рассмотрению ф. п. II р. в двухкомпонентных системах. Наиболее хорошо изученными примерами этого рода являются процессы упорядочения в твердых растворах. В неупорядоченном состоянии молекулы или атомы раствора распределены по узлам решетки и даже между ними совершенно беспорядочно; это состояние соответствует газу выше критической температуры. В упорядоченном состоянии атомы каждого сорта распределяются по узлам решетки определенного типа, и на рентгенограмме появляются сверхструктурные линии. При некоторой критической температуре наблюдается скачок теплоемкости и исчезновение сверхструктуры. Симанов [8] наблюдал появление сверхструктуры и в однокомпонентных кристаллах (KCl, KBr, KJ, CsBr, NH_4Cl, Ag, Au, Pt), которое он объяснял упорядочением в расположении пустых мест в решетке. Мы будем рассматривать как различные фазы те области твердого раствора, которые отличаются друг от друга распределением атомов или молекул по узлам решетки или концентрацией атомов. Такое рассмотрение не противоречит классической термодинамике, поскольку значения энергии, энтропии, плотности, а следовательно, и ряда других термодинамических функций будут изменяться скачком при переходе через поверхность раздела между этими участками твердого раствора. Для отличия от обыкновенных фаз мы будем называть такую фазу распределенной фазой, хотя, собственно говоря, такое отличие является излишним. При критической температуре начинается образование кристаллических зародышей распределенной фазы — отдельных областей с наличием сверхструктуры. Области с беспорядочным расположением распределенной фазы аналогичны ее «пару». Статистическая теория ф. п. II р. такого вида разработана Брэггом и Вильямсом [9], Бете [10] и Кирквудом [11].

С нашей точки зрения, обширная область критических явлений в жидких растворах также должна быть причислена к ф. п. II р. В общем случае, как известно, здесь имеются две критические температуры — нижняя и верхняя. Поскольку предлагаемая нами точка зрения является совершенно новой, никто не изучал ни теплоемкостей, ни коэффициентов термического расширения в области критических температур смешения. В настоящее время измерения теплоемкости таких систем ведутся по просьбе автора А. В. Киселевым. Необходимо отметить, что здесь, как и при изучении критических явлений в однокомпонентных системах, могут наблюдаться ложные λ-точки, соответствующие не критической температуре смещения, а температуре исчезновения одной из фаз.

4. О МОЛЕКУЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ II РОДА

Попытаемся теперь выяснить, что является общим во всех ф. п. II р. или критических явлениях с молекулярной точки зрения. Мы уже упоминали, что критическая температура не является температурой исчезновения мениска, температурой абсолютного кипения по терминологии Менделеева, а температурой тождества обеих фаз. Между критической температурой и температурой абсолютного кипения существует область, где конденсированная фаза может существовать в дисперсном состоянии, степень дисперсности которого возрастает с температурой. К такому результату приводят не только экспериментальные данные, но и теория реальных газов, развитая Майером [6] и его сотрудниками и последователями [11, 13]. Этот вывод чрезвычайно интересен в том отношении, что

коллоидное состояние, считавшееся неравновесным, находит свое место среди равновесных состояний. Оптические и рентгеновские исследования показывают, что критическая точка не является особой точкой на диаграммах свойство—температура. Возможно, что, как и в случае термических коэффициентов, критическая температура является особой точкой для производных по температуре. Последнее обстоятельство позволяет думать, что в критической точке происходит не исчезновение или появление какого-либо свойства, а резкое изменение характера его температурной зависимости. Общим для всех критических явлений и ф. п. II р. представляется прохождение через максимум теплоемкости. Это изменение теплоемкости связано с разрушением самых разнообразных видов связи. Разрушение связи требует работы, величина которой зависит от потенциальной энергии молекул в разрушаемых комплексах и от их кинетической энергии. Рост теплоемкости происходит за счет количества тепла, подводимого извне для компенсации убыли кинетической энергии, затраченной на разрушение связей и на ее повышение для достижения определенного среднего значения, соответствующего данной температуре. Он зависит и от числа разрушаемых связей и от их интенсивности. Критическая температура соответствует максимуму произведения $dN \cdot \Delta\varphi$, где dN — число связей, разрушаемых при изменении T на dT, а $\Delta\varphi$ —работа их разрушения.

Следовательно, комплексы молекул—микрокапли, области спонтанного намагничивания или электризации, малые области упорядочения в сплавах могут существовать и после критической температуры, но их число и прочность быстро падают с ростом температуры. Критическая температура соответствует перемене знака термических коэффициентов, а не скачку в интегральных свойствах.

Таким образом, основным, процессом при ф. п. II р. является рост числа и прочности молекулярных связей. Первой стадией такого процесса является образование дисперсной системы, весьма подвижной в термодинамическом отношении благодаря тому, что флуктуации играют в ней роль бо́льшую, чем в обычных системах. Это происходит благодаря сравнительно малому числу атомов в дисперсных частицах системы. Капли тумана или сверхтумана с частицами меньше 10^{-6} см, капли эмульсии в двойных жидких системах, области спонтанного намагничивания, дающие своего рода «магнитный туман», и аналогичные области спонтанной электризации в сегнетоэлектриках, малые области с наличием вторичной структуры в твердых растворах, области с твердо ориентированными вращающимися группами, совершенно подобные областям спонтанного намагничивания и электризации при отсутствии внешнего поля, сверхпроводящие области в сверхпроводниках — все это примеры таких дисперсных систем. Возможно, что эта точка зрения поможет понять многое и в обычных дисперсных системах. Достижима ли во всех этих случаях температура, соответствующая температуре абсолютного кипения, т. е. образованию макрофазы и ее выделению, представляет вопрос довольно сложный. Прежде всего должно учесть, что гравитационное поле, играющее основную роль в образовании макрофазы, здесь в большинстве случаев не играет никакой роли, его аналоги, например однородное магнитное поле, должны иметь чудовищную интенсивность, чтобы извлечь из куска ферромагнетика все капли «магнитного тумана» и соединить их в одно целое. Здесь, скорее, просто наступит насыщение, т. е. конденсация всей массы магнитного вещества.

5. О СТАТИСТИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ДРУГИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Выясним статистический смысл термических коэффициентов — теплоемкости и других, а также силовых коэффициентов $\left.\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right|_{T,\, x_j}$. Поведение

этих величин в критической точке и вблизи нее отлично от поведения других термодинамических функций, и поэтому весьма интересно знать, чем они являются со статистической точки зрения. Решение этой задачи не представляет никаких трудностей. Как впервые показал Богуславский [14], статистический аналог полного термодинамического потенциала Z выражается таким образом:

$$Z = -kT \int e^{-\frac{U(p,\, q, X_i)}{kT}} d\omega_q d\omega_p, \tag{5,1}$$

где k — постоянная Больцмана, U — полная энергия системы, выраженная как функция геометрических q_j и динамических p_j координат ее молекул и внешних сил, действующих на систему X_i. Обычно U линейно по отношению к X_i, $d\omega_q$ и $d\omega_p$ представляют собою произведения дифференциалов геометрических q_j и динамических p_j координат.

По определению мы имеем:

$$C_{X_i X_j} = -T \left(\frac{\partial^2 z}{\partial T^2}\right)_{X_i X_j}; \quad x_i = \left(\frac{\partial z}{\partial X_i}\right)_{T,\, X_j}; \quad \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{T,\, X_j} = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial X_i^2}\right)_{T,\, X_j};$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i,\, X_j} = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial X_i \partial T}\right)_{X_j},$$

откуда, подставляя для z его значение по (5.1) и дифференцируя

$$c_{X_i} = \frac{\overline{U^2} - \overline{U}^2}{kT}; \tag{5,2}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T, X_j} = -\frac{\left(\overline{\frac{\partial U}{\partial X_i}}\right)^2 - \left(\overline{\frac{\partial U}{\partial X_i}}\right)^2}{kT}; \tag{5,3}$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i X_j} = \frac{\overline{U \frac{\partial u}{\partial X_i}} - \overline{U}\, \overline{\frac{\partial u}{\partial X_i}}}{kT^2}, \tag{5,4}$$

Все эти величины, таким образом, являются флуктуациями: теплоемкость (как это впервые показал еще Гиббс [15]) — энергии, обобщенная изотермическая сжимаемость $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T,\, x_j}$ — соответствующего силе параметра и, наконец, термические коэффициенты $\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{X_i,\, X_j}$ представляют собою флуктуацию произведения энергии на связанный с силой параметр. Эти простые формулы раскрывают нам физический смысл ф. п. II р. Область ф. п. II р. является областью флуктуаций, точка Кюри или критическая точка соответствует тому участку этой области, где флуктуации достигают своего максимального значения. Эта область является областью равновесно-дисперсных систем, однако это равновесие является крайне подвижным благодаря своему флуктуационному характеру, малым изменениям обобщенных сил X_i могут соответствовать весьма большие изменения соответствующих им параметров x_i, и обратно. Интересно отметить, что, как показывают формулы (5,2) — (5,4), макровеличины $C_{X_i X_j}$, $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{X_i, X_j}$ и $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{T,\, X_j}$ отражают ход флуктуации в данной системе,

поэтому на основании их изучения могут быть сделаны определенные заключения о последних.

Московский государственный университет
Физический факультет
Лаборатория физики растворов
Москва

Поступила
27. II 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Ehrenfest, Proc. Kön. Akad. Amsterdam, **36**, 147, 1933.
2. Laue u. Justi, Phys. ZS., **33**, 945, 1934; Eucken, ibid. S. 954.
3. Ландау и Лифшиц, Статистическая физика, Москва, 1938, стр. 197.
4. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара, Москва, 1946.
5. Голицин, ЖРФХО, **22**, 265, 1890
6. Maas, Chem. Rev., **23**, 17, 1938.
7. Mayer a. Mayer, Statistical Mechanics, New York, 1940.
8. Симанов, Известия сектора ФХА ИОИХ, **16**, вып. I, 1943.
9. Bragg a. Williams, Proc. Roy. Soc. A, **145**, 699, 1934.
10. Bethe, Proc. Roy. Soc. A, **150**, 552, 1935.
11. Kirkwood, Journ. Chem., Phys., **6**, 70, 1938.
12. Born u. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A **166**, 391, 1938.
13. Kahn a. Uhlenbeck, Physica, **5**, 399, 1938.
14. Богуславский, Научные Известия, **3**, 1922.
15. Gibbs, Coll. Works, VII.; Гиббс, Основные принципы статистической механики, ОГИЗ, 1946.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ, НАСЫЩЕННЫЕ ДВОЙНЫМИ СОЛЯМИ ИЛИ СМЕШАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

Е. Познер

1. ТВЕРДАЯ ФАЗА—ДВОЙНАЯ СОЛЬ

а) Термодинамические зависимости

Если из раствора, содержащего соли $A_{p_1}X_{q_1}$ и $B_{p_2}X_{q_2}$, кристаллизуется двойная соль $A_pB_rX_q$, то, обозначив валентность A и B соответственно m_1 и m_2 и положив [1]

$$\frac{m_2N_B}{m_1N_A}=a, \tag{1}$$

мы из

$$L_{pA_pB_rX_q}=N^p_{A,\text{н}}\,N^r_{B,\text{н}}\,N^q_{X,\text{н}}\,f_{\pm}^{p+r+q} \tag{2}$$

путем простых преобразований получим

$$N_{X,\text{н}}=kf_{\pm}^{-1}\,\frac{(1+a)^{\frac{p+r}{p+q+r}}}{a^{\frac{r}{p+q+r}}}. \tag{3}$$

Дифференцирование уравнения (3) показывает, что экстремальное значение $N_{X,\text{н}}$ возможно при условии

$$\frac{d\ln f_{\pm}}{d\ln a}=\frac{r}{p+q+r}\cdot\frac{\frac{p}{r}a-1}{1+a}. \tag{4}$$

б) Эмпирические уравнения

Обработка данных по растворимости для систем K_2CO_3, Na_2CO_3, H_2O [2], $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, H_2O [2], $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4$, H_2O [3], $(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4$, H_2O [3], образующих двойные соли (табл. 1), дает кривые $N_{X,\text{н}}=\varphi(a)$, проходящие через минимум. Ход этих кривых отвечает уравнениям вида [4]

$$N_{X,\text{н}}=C_1+C_2\lg a+C_3\lg^2 a. \tag{5}$$

2. ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ—СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Если, пользуясь индексом s для твердых фаз, обозначим химические потенциалы солей A_pX_q и B_pX_q соответственно $\dot{\mu}_{A_pX_{q(s)}}$ и $\dot{\mu}_{B_pX_{q(s)}}$, то для систем «смешанные кристаллы — раствор»

$$\dot{\mu}_{A_pX_{q(s)}}+RT\ln N_{A_pX_{q(s)}}f_{A_pX_{q(s)}}=\dot{\mu}_A+\dot{\mu}_X+RT\ln N^p_{A,\text{н}}\,N^q_{X,\text{н}}\,f^p_{A,\text{н}}\,f^q_{X,\text{н}} \tag{6}$$

и

$$\dot{\mu}_{B_pX_{q(s)}}+RT\ln N_{B_pX_{q(s)}}f_{B_pX_{q(s)}}=\dot{\mu}_B+\dot{\mu}_X+RT\ln N^p_{B,\text{н}}\,N^q_{X,\text{н}}\,f^p_{B,\text{н}}\,f^q_{X,\text{н}} \tag{7}$$

Таблица 1

Системы	Эмпирические уравнения	a, $N_{X,и}$	Номера точек										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25° K_2CO_3, Na_2CO_3, H_2O; D=K_2CO_3 Na_2CO_3 $12H_2O$	$10^2N_{CO_3^{--}} = 7{,}18 + 1{,}5 \lg a + 5{,}56 \lg^2 a$	$a = N_{Na^+} : N_{K^+}$											
		$10^2N_{CO_3^{--}}$ найд.	0,1206	0,147	0,200	0,242	0,442	0,730	0,966	1,231	—	—	—
			9,762	9,96	8,794	8,809	7,669	7,307	7,344	7,910	—	—	—
		$10^2N_{CO_3^{--}}$ вычисл.	10,493	9,816	8,795	8,364	7,34	7,09	7,16	7,320	—	—	—
30° $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, H_2O; D=$(NH_4)_4SO_4FeSO_4 6H_2O$	$10^2N_{SO_4^{--}} = 4{,}504 + 1{,}443 \lg a + 2 \lg^2 a$	$a = 2N_{Fe(H_2O)_6^{++}} : N_{NH_4^+}$											
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ найд.	0,015	0,044	0,252	0,425	0,998	1,724	3,187	3,660	—	—	—
			8,359	6,305	4,190	4,019	4,22	4,80	5,99	6,41	—	—	—
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ вычисл.	8,528	6,84	4,358	4,244	4,504	4,957	5,735	5,952	—	—	—
25° $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4$, H_2O; D=$(NH_4)SO_4ZnSO_4 6H_2O$	$10^2N_{SO_4^{--}} = 1{,}892 + 1{,}684 \lg a + 1{,}54 \lg^2 a$	$a = N_{Fe(H_2O)_6^{++}} : N_{NH_4^+}$											
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ найд.	0,0055	0,0162	0,0683	0,287	1,006	1,415	4,000	10,614	—	—	—
			5,863	4,141	2,384	1,629	1,719	1,916	2,995	5,252	—	—	—
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ вычисл.	6,15	3,93	2,04	1,45	1,90	2,15	3,46	5,25	—	—	—
25° $(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4$, $_2O$; D=$(NH_4)_2SO_4NiSO_4 6H_2O$	$10^2N_{SO_4} = 1{,}54 + 1{,}784 \lg a + 1{,}1 \lg^2 a$	$a = 2N_{Ni(H_2O)_6^{++}} : N_{NH_4^+}$											
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ найд.	0,0012	0,0022	0,0044	0,0100	0,0239	1,00	5,42	10,44	15,77	22,02	24,46
			6,07	4,88	3,82	2,76	1,91	0,96	1,98	3,21	4,27	5,22	5,62
		$10^2N_{SO_4^{--}}$ вычисл.	5,71	4,58	3,46	2,37	1,53	0,87	3,44	4,90	5,23	5,92	6,14

Отсюда

$$\frac{N^p_{A,\text{н}}\ N^q_{X,\text{н}}\ f^p_{A,\text{н}}\ f^q_{X,\text{н}}}{N_{A_pX_{q(s)}}\ f_{A_pX_{q(s)}}} = e^{\frac{\mu^\circ_{A_pX_{q(s)}} - \mu^\circ_A - \mu^\circ_X}{RT}} \tag{8}$$

и

$$\frac{N^p_{B,\text{н}}\ N^q_{X,\text{н}}\ f^p_{B,\text{н}}\ f^q_{X,\text{н}}}{N_{B_pX_{q(s)}}\ f_{B_pX_{q(s)}}} = e^{\frac{\mu^\circ_{B_pX_{q(s)}} - \mu^\circ_B - \mu^\circ_X}{RT}}. \tag{9}$$

Так как правые части (8) и (9) сохраняют постоянные значения при всех значениях $N_{A_pX_{q(s)}}$ и $N_{B_pX_{q(s)}}$, то, заменив их произведениями растворимости и приняв

$$\frac{N_B}{N_A} = a, \tag{10}$$

мы получим

$$N_{X,\text{н}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{p}{p+q}} L^{\frac{1}{p+q}}_{pA_pX_q} \left(\frac{f_{A_pX_{q(s)}}}{f^p_{A,\text{н}}\ f^q_{X,\text{н}}}\right)^{\frac{1}{p+q}} N^{\frac{1}{p+q}}_{A_pX_{q(s)}} (1+a)^{\frac{p}{p+q}} \tag{11}$$

и

$$N_{X,\text{н}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{p}{p+q}} L^{\frac{1}{p+q}}_{pB_pX_q} \left(\frac{f_{B_pX_{q(s)}}}{f^p_{B,\text{н}}\ f^q_{X,\text{н}}}\right)^{\frac{1}{p+q}} N^{\frac{1}{p+q}}_{B_pX_{q(s)}} \left(1+\frac{1}{a}\right)^{\frac{p}{p+q}} \tag{12}$$

или, введя для краткости новые обозначения,

$$N_{X,\text{н}} = k_1 f_1 N^{\frac{1}{p+q}}_{A_pX_{q(s)}} (1+a)^{\frac{p}{p+q}} = k_2 f_2 N^{\frac{1}{p+q}}_{B_pX_{q(s)}} \left(1+\frac{1}{a}\right)^{\frac{p}{p+q}}. \tag{13}$$

Таблица 2

№	Состав раствора		% $CoSO_4$ в молях в твердой фазе	$a = N^{\frac{1}{1+a}}_{Co(H_2O)_6^{++}} : N_{Ni(H_2O)_6^{++}}$	$N_{NiSO_4(s)}$	N_{SO_4}
	X	m				
1	2,31	16,46	2,44	0,976	0,9769	0,08026
2	4,24	16,04	5,16	0,967	0,9576	0,08104
3	12,90	16,30	13,16	0,871	0,871	0,08130
4	20,15	16,16	20,37	0,7987	0,7985	0,08224
5	33,7	16,19	34,5	0,663	0,663	0,08224
6	43,3	16,14	43,8	0,567	0,567	0,08237
7	50,2	16,16	51,5	0,498	0,498	0,08224
8	55,5	16,31	67,8	0,445	0,445	0,08123
9	55,8	16,31	67,8	0,342	0,342	0,08123
10	80,2	16,12	81,8	0,1944	0,198	0,08249
11	82,9	16,15	88,7	0,171	0,171	0,08290
12	86,7	16,17	87,8	0,133	0,133	0,08217
13	89,7	16,17	90,3	0,103	0,103	0,08217
14	94,3	16,22	95,2	0,0290	0,057	0,08133

Уравнение (13) и

$$N_{A_pX_{q(s)}} + N_{B_pX_{q(s)}} = 1 \tag{14}$$

дадут

$$N_{A_pX_{q(s)}} = \frac{1}{1+\frac{a^p}{(k_3 f_3)^{p+q}}}, \tag{15}$$

№	Системы	$const_1$	$const_2$	a, $N_{X,н}$	Н о 1	2	3	4
1	$KClO_4$, $KMnO_4$ H_2O; 6,8°—7,2°	0,833	0,175	$a=N_{MnO_4^{--}}:N_{ClO_4}$	0	0,54	1,22	1,58
				$10^3N_{K^+}$ найд.	1,51	1,51	1,85	1,99
				$10^3N_{K^+}$ вычисл.	1,0	1,40	1,82	2,01
2	$Ba(BrO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$ H_2O; 25°	2,69	0,033	$a=N_{ClO_3^-}:N_{BrO_3^-}$	0	3,79	7,42	17,6
				$10^3N_{Ba^{++}}$ найд.	0,36	1,36	2,13	4,35
				$10^3N_{Ba^{++}}$ вычисл.	0,37	1,68	2,84	5,64
3	K_2SO_4, K_2CrO_4 H_2O; 25°	0,400	0,403	$a=N_{ClO_4^{--}}:N_{SO_4^{--}}$	0	0,02	6,38	0,77
				$10^2N_{K^+}$ найд.	2,41	2,51	3,26	3,73
				$10^2N_{K^+}$ вычисл.	2,27	2,31	3,00	3,69
4	K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ H_2O; 20°	0,747	0,086	$a=N_{NH_4^+}:N_{K^+}$	0	1,48	4,00	7,64
				$10^2N_{SO_4^{--}}$ найд.	1,19	2,80	4,65	6,28
				$10^2N_{SO_4^{--}}$ вычисл.	1,20	2,59	4,25	5,80
5	$Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O; 25°	0,555	0,180	$a=N_{Pb^{++}}:N_{Ba^{++}}$	0	0,36	0,67	0,99
				$10^2N_{NO_3^-}$ найд.	1,41	2,05	1,84	2,12
				$10^2N_{NO_3^-}$ вычисл.	1,36	1,70	1,95	2,18
6	$Si(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2$, H_2O; 25°	0,066	0,155	$a=N_{Pb^{++}}:N_{Si^{++}}$	0	0,33	0,46	1,52
				$10^3N_{NO_3^-}$ найд.	12,3	8,09	8,94	8,80
				$10^3N_{NO_3^-}$ вычисл.	11,2	9,50	9,13	7,75

где

$$k_3=\frac{k_2}{k_1}, \quad f_3=\frac{f_2}{f_1}. \tag{16}$$

Подставив (15) в (13), получим окончательно

$$N_{X,н}=k_1f_1\left\{\frac{1+a}{\left[1+\frac{a^p}{(k_3f_3)^{p+q}}\right]^{\frac{1}{p}}}\right\}^{\frac{p}{p+q}}=k_2f_2\left\{\frac{1+a}{\left[(k_3f_3)^{p+q}+a^p\right]^{\frac{1}{p}}}\right\}^{\frac{p}{p+q}}. \tag{17}$$

На основе имеющегося экспериментального материала представляется рациональным провести следующую классификацию:

Таблица 3

мера точек															
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2,58	2,82		3,81	3,88	4,79	5,12	5,69	7,98	—	8,86	9,51	83,1	180	∞	—
2,5	2,04	2,38	2,94	3,08	3,15	3,44	3,57	3,73	4,04	4,00	4,03	4,75	4,94	4,79	—
2,45	2,55	—	2,8	2,8	3,14	3,21	3,34	3,74	—	3,85	3,94	5,41	5,56	5,71	—
28,0	40,3	46,7	73,9	74,7	96,6	114	139	155	189	233	293	395	590	824	∞
6,28	8,66	9,58	13,4	13,6	15,9	17,2	18,9	19,9	21,6	22,7	23,8	25,0	26,3	26,9	28,3
7,45	10,2	11,2	14,5	14,6	16,5	17,7	19,2	19,9	21,2	22,5	23,7	25,1	26,6	27,6	30,3
1,85	3,27	5,09	11,0	19,7	28,5	47,0	74,3	∞							
4,46	6,23	7,90	12,1	16,6	18,6	21,2	22,0	22,5							
5,60	7,36	9,2	12,7	16,0	17,7	19,5	20,7	23,3							
10,6	12,2	16,7	23,4	∞											
6,37	7,24	7,43	7,73	8,08											
6,65	7,01	7,75	8,57	11,6											
1,45	2,12	3,40	10,2	11,8	∞										
2,39	2,85	3,49	4,02	5,10	6,03										
2,46	2,79	3,27	4,35	4,49	5,59										
1,63	4,23	7,08	∞												
8,81	7,81	6,41	5,75												
7,69	7,00	6,81	6,45												

а. Соли, чрезвычайно сходные.

б. Соли, сходные по структурному типу, образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов.

в. Соли образуют два ряда смешанных кристаллов.

г. Смешанные кристаллы двойных солей.

д. Системы «микрокомпонент — макрокомпонент» В. Г. Хлопина и его школы [5].

В настоящей статье мы ограничимся случаями а, б и в.

а) Соли, чрезвычайно сходные

При большом сходстве солей A_pX_q и B_pX_q, когда выполняется условие

Системы	Твердые фазы	Эмпирические уравнения	a, $N_{X,H}$
KCl, KJ, H_2O; 25°	Тв. р-р II от 100 % до 98,37 % KCl	$10^2 N_{K^+} = 7{,}43\,(1+a_1)^{0,3}$	$a_1 = N_J : N_{Cl}$ найд. $10_2 N_{K,^+H}$ вычисл.
1	Тв. р-р I от 2,23 % до 0 % KCl	$10^2 N_{K^+} = 12{,}24\,(1+a_2)^{0,2}$	$a_2 = N_{Cl^-} : N_{J^-}$ найд. $10^2 N_{K,^+H}$ вычисл.
NH_4Cl, KCl, H_2O; 25°	Тв. р-р I от 0 % до 15,12 % NH_4Cl	$10^2 N_{Cl^-} = 7{,}59\,(1+a_1)^{0,32}$	$a_1 = N_{NH_4^+} : N_{K^+}$ найд. $10^2 N_{Cl^-}$ вычисл.
2	Тв. р-р II от 73,32 % до 100 % NH_4Cl	$10^2 N_{Cl^-} = 10{,}5\,(1+a_2)^{0,3}$	$a_2 = N_{K^+} : N_{NH_4}$ найд. $10^2 N_{Cl^-}$ вычисл.
$KClO_3, KNO_3 H_2O$; 5°	Тв. р-р A от 0% до 14,37 % KNO_3	$10^2 N_{K^+} = 1{,}202\,(1+a_1)^{0,745}$	$a_1 = N_{NO_3^-} : N_{ClO_3^-}$ найд. $10^2 N_{K^+}$ вычисл.
3	KNO_3	$10^2 N_{K^+} = 5{,}88\,(1+a_2)^{0,3}$	$a_2 = N_{ClO_3^-} : N_{NO_3}$ найд. $10^2 N_{K^+}$ вычисл.
$KClO_3, TlClO_3, H_2O$; 10°	Тв. р-р I	$10^2 N_{Cl^-} = 0{,}1604\,(1+a)^{0,5714}$	$a_1 = N_{K^+} : N_{Tl^+}$ найд. $10^2 N_{ClO_3^-}$ вычисл.
	Тв. р-р II		$a_2 = N_{Tl^+} : N_{K^+}$ N_{ClO_3} найд.

$$k_3 = \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{L_{p_{B_p X_q}}}{L_{p_{A_p X_q}}}\right)^{\frac{1}{p+q}} \cong 1,$$

можно принять

$$f_{A,H} \cong f_{B,H},$$

$$f_{A_p X_{q(s)}} \cong 1, \quad f_{B_p X_{q(s)}} \cong 1,$$

$$f_3 = \frac{f_2}{f_1} = \left(\frac{f_{B_p X_{q(s)}} f^p_{A,H} f^q_{X,H}}{f_{pA\ X_{q(s)}} f^p_{B,H} f^q_{X,H}}\right)^{\frac{1}{p+q}} \cong 1.$$

Таблица 4

Номера точек											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0 7,43	0,09 7,56	0,21 7,76	0,83 8,75	3,15 11,62	5,17 12,8	— —	— —	— —	— —	— —	— —
7,43 — —	7,62 — —	7,86 — —	8,89 — —	11,4 — —	12,8 0,19 12,8	— 0,12 12,6	— 0,07 12,4	— 0,06 12,5	— 0 12,2	— — —	— — —
— 0 7,43	— 0,32 8,20	— 0,46 8,44	— 0,86 9,3	— 1,20 9,77	12,7 1,50 10,7	12,6 2,21 10,9	12,4 2,87 11,4	12,3 2,93 11,2	12,2 3,03 11,4	— — —	— — —
7,59 — 11,4	8,22 — —	8,55 — —	9,33 — —	9,77 — —	10,20 — —	10,96 — —	11,7 — —	11,75 — —	11,8 0,33 11,4	— 0,19 11,0	— 0 10,5
— 0 1,38	— 0,11 1,32	— 0,26 1,40	— 0,67 2,72	— 1,49 2,32	— 3,05 3,44	— 5,25 4,75	— 8,43 6,78	— — —	11,4 — —	11,1 — —	10,5 — —
1,20 — —	1,29 — —	1,43 — —	1,76 — —	2,37 — —	3,44 — —	4,75 — —	6,46 0,12 6,78	— 0,11 6,70	— 0,05 6,25	— 0 5,88	— — —
— 0 0,16	— 0,82 0,22	— 5,12 0,46	— 10,4 0,65	— 13,7 0,74	— — —	— — —	6,80 — —	6,73 — —	6,26 — —	5,88 — —	— — —
0,16 — —	0,23 — —	0,45 — —	0,64 — —	0,75 0,07 0,74	— 0,06 0,74	— 0,04 0,73	— 0,01 0,72	— 0 0,735	— — —	— — —	— — —

Результатом сходства солей должна быть простая зависимость $N_{A_pX_{q(s)}}$ от a:

$$N_{A_pX_{q(s)}} = \frac{1}{1+\frac{a^p}{(k_3 f_3)^{p+q}}} \cong \frac{1}{1+a^p} \qquad (18)$$

и, в частном случае, $p=1$ $N_{X,н}$ должно иметь постоянное значение при всех значениях $a = \frac{N_B}{N_A}$.

Эти следствия хорошо подтверждаются системой $NiSO_4$, $CoSO_4$, H_2O [6]. Табл. 2 содержит данные для состава жидких и твердых фаз для 50°; в ней m — число молей воды, приходящееся на 1 моль суммы обеих солей, x — процент $CoSO_4$ в этом моле. Мы видим, что молярная доля общего иона ($N_{SO_4^{--}}$) сохраняет постоянное значение при всех значениях a, молярные доли сульфата никеля в твердой фазе точно совпадают с вычисляемыми по уравнению (18) ($p = 1$).

б) Соли, сходные по структурному типу, образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов

Дифференцирование уравнения (17) показывает, что экстремальное значение $N_{X,н}$ возможно лишь при условии

$$\frac{d\ln f_1}{da} = \left[\frac{1 - \frac{d\ln f_3^{(p+q)}}{d\ln a}}{\frac{(k_3 f_3)^{p+q}}{a^{p-1}} + a} - \frac{p}{1+a}\right]\frac{1}{p+q}. \tag{19}$$

Рассмотренные системы (табл. 3)

$Ba(B_2O_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, H_2O [7], K_2SO_4, $K_2CrO_4H_2O$ [8],
$Si(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O [2], $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, H_2O [2],
K_2SO_3, $(NH_4)_2SO_4$, H_2O [2], $KClO_4$, $KMnO_4$, H_2O [8]

не дают ни максимума, ни минимума $N_{X,н}$, и, очевидно, условие (19) практически не осуществляется.

Удобными и достаточно точно передающими зависимость $N_{X,н}$ от a оказались уравнения вида [4]

$$y = \frac{x}{\text{const}_1 + \text{const}_2 x}, \tag{20}$$

где $x = 1 + a$.

в) Соли образуют два ряда смешанных кристаллов

Подробно изученные системы этого рода KCl, KJ, H_2O [8], NH_4Cl, KCl, H_2O [8], $KClO_3$, KNO_3, H_2O [8], $KClO_3$, $TlClO_3$, H_2O [8] дают (табл. 4) в точке равновесия раствора с двумя твердыми фазами — смешанными кристаллами различного состава — максимальное значение $N_{X,н}$.

Возникновение двух рядов смешанных кристаллов определяется нарушением, при некотором значении a, термодинамических условий существования твердого раствора, выражающихся неравенствами [9]:

$$C_v > 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \mu'}{\partial n} > 0, \tag{21}$$

или, при осуществлении первых двух неравенств, равенствами:

$$\frac{\partial \mu'}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mu'}{\partial n^2} = 0. \tag{22}$$

В этих производных μ' — химический потенциал растворенного вещества, и, следовательно, для составов:

от $N_{B_pX_q\,(s)} = 0$ до $N_{B_pX_q\,(s)}$ (предельн. I),
от $N_{A_pX_q\,(s)} = 1$ до $N_{A_pX_q\,(s)}$ (предельн. I)

и

$$\text{от } N_{A_pX_q\,(s)} = 0 \text{ до } N_{A_pX_q\,(s)} \text{ (предельн. II)},$$
$$\text{от } N_{B_pX_q\,(s)} = 1 \text{ до } N_{B_pX_q\,(s)} \text{ (предельн. II)},$$

мы имеем два различных ряда твердых растворов, различных по природе растворителя. Этим особенностям следует приписать возникновение максимального значения $N_{X,н}$, при наличии непрерывного ряда смешанных кристаллов мало вероятного [уравнение (19)]. Максимальное значение $N_{X,н}$, как показывают данные табл. 4, является точкой пересечения двух кривых; каждая из них описывается весьма точно эмпирическим уравнением вида

$$N_{X,н} = k(1 + a)^n. \tag{23}$$

3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ $N_{X,н} = \varphi(a)$ И ПРИРОДА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Ранее было показано [1], что для трехкомпонентных систем «две соли с общим ионом — вода» при наличии в твердых фазах чистых солей уравнения, описывающие изменение $N_{X,н}$ в зависимости от a, имеют для каждой из двух солей — компонентов системы — вид

$$N_{X,н} = k_1 + k_2(1 + a)^n,$$

причем k_1 часто равно нулю; выше мы видели, что для случаев «твердая фаза — двойная соль», «твердая фаза — непрерывный ряд смешанных кристаллов», «твердая фаза — два ряда смешанных кристаллов» эмпирические уравнения соответственно имеют вид

$$N_{X,н} = C_1 + C_2 \lg a + C_3 \lg^2 a, \tag{5}$$

$$N_{X,н} = \frac{1 + a}{\text{const}_1 + \text{const}_2(1 + a)} \tag{20}$$

и

$$N_{X,н} = k_1(1 + a_1)^{n_1},\ N_{X,н} = k_1(1 + a_2)^{n_2}. \tag{23}$$

При изменении a от 0 до ∞ уравнение (5) дает минимум, уравнение (20) не имеет экстремума, уравнения (23) дают максимальное значение $N_{X,н}$. Эти положения основываются на рассмотрении материала, охватывающего большинство изученных систем. Представляется поэтому возможным для суждения о природе твердых фаз использовать особенности зависимостей $N_{X,н}$ от a.

Таблица 5

№	Жидкие фазы г на 100 г H_2O		Тверд. фазы % KCl	$N_{KCl\,(S)}$	$a = N_{Br^-}:N_{Cl^-}$	$a = N_{Cl^-}:N_{Br^-}$	$10^3 N_{K^+}$	$10^3 N_{K^+}$ вычислено по уравнению	
	KCl	KBr						$10^3 N_{K^+} = 7{,}43\,(1+a)^{0{,}267}$	$10^3 N_{K^+} = 8{,}584(1+a)^{0{,}14}$
1	36,12	0,0	100	0	0	—	7,43	7,43	—
2	31,02	12,94	92,5	0,95	0,26	—	7,95	7,90	—
3	25,88	26,62	81,0	0,87	0,64	—	8,53	8,48	—
4	24,21	31,53	74,4	0,82	0.82	—	8,76	8,71	—
5	21,23	38,70	50,9	0,62	1,14	—	9 01	9,10	—
6	20,18	40,53	44,8	0,56	1,26	0,79	9,02	9,23	—
7	17,17	45,42	23,0	0,32	1,66	0,60	9 03	—	9,17
8	12,48	52,45	13,1	0,19	2,63	0 38	8 98	—	8,98
9	8,46	58,50	8,3	0,13	4 32	0,23	8,95	—	8,84
10	5,43	62,26	3,9	0,06	7,18	0,14	8,64	—	8,74
11	0,0	68,47	0	0	∞	0	8,58	—	8,58

В табл. 5 приведены данные для системы KCl, KBr, H_2O [8]. Для этой системы не отмечается наличие двух родов смешанных кристаллов. Однако максимальное значение $N_{X,н}$, лежащее на пересечении двух кривых, делает весьма вероятным их существование; узкий разрыв сплошности должен лежать между точками 6 и 8. К изучению этого интервала мы приступили.

ВЫВОДЫ

Обработка литературных данных показала, что в системах «две соли с общим ионом — вода» молярная доля общего иона, как функция отношения граммэквивалентов различных ионов («приведенной концентрации» — a), может быть выражена эмпирическими уравнениями, вид которых характерен для природы твердых фаз:

а. В случае кристаллизации двойной соли

$$N_{X,н} = C_1 + C_2 \lg a + C_3 \lg^2 a.$$

б. При образовании непрерывного ряда смешанных кристаллов

$$N_{X,н} = \frac{1 + a}{\mathrm{const}_1 + \mathrm{const}_2 (1 + a)}.$$

в. При разрыве сплошности для каждого ряда смешанных кристаллов соответственно

$$N_{X,н} = k_1 (1 + a_1)^{n_1} \text{ и } N_{X,н} = k_2 (1 + a_2)^{n_2},$$

где $a_2 = \frac{1}{a_1}$.

2. Кривая $N_{X,н} = \varphi(a)$ в случае а) имеет минимум, в случае б) не имеет экстремальной точки, в случае в) имеет точку с максимальным значением, возникающим в результате пересечения двух кривых.

3. При изучении гетерогенных равновесий систем «три соли с общим ионом — вода» ход кривых $N_{X,н} = \varphi(a)$ может служить указанием на особенности твердых фаз.

Среднеазиатский государственный университет
Кафедра неорганической химии
Ташкент

Поступила
3. IV. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Познер Е. Журн. физ. хим. 21, 377, 1947.
2. Seidell A., Solubilities of inorg. a. org. comp., New York, 1928, 512, 64, 116, 361, 1050.
3. Hill A. E. a. Taylor W. J., Journ. Am. Chem. Soc., 60, 1100, 1938.
4. Семнедяев К. А., «Эмпирические формулы», стр. 83, 79, 1933.
5. Хлопин В. Г., Тр. Гос. рад. ин-та, 4, 34, 1938.
6. Beurath A. u. Thiemann W., ZS. anorg. Ch., 217, 347, 1934.
7. Ricci J. E., a. Smily S. H., Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1012, 1944.
8. Техническая энциклопедия. Справочник физ.-хим. и технолог. величин, т. 7, 58, 93, 13, 38, 56, 57, 13, 1931.
9. Лифшиц Е. и Ландау Л., Статистическая физика, 168, 1940. М.—Л.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ, НАСЫЩЕННЫЕ СМЕШАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

Е. Познер

Изученные Гиллом с сотрудниками [1—4] растворы квасцов и шенитов (пикромеритов) отличаются той особенностью, что молярная доля общего иона X в большинстве случаев весьма точно вычисляется с помощью уравнения:

$$N_{X,\text{н}} = k' \left\{ \frac{1+a}{\left[1 + \frac{a^p}{(k_3')^{p+q+r}}\right]^{\frac{1}{p}}} \right\}^{\frac{p}{p+q+r}}. \qquad (1')$$

Это уравнение получается из аналогичного ранее выведенному (17) [5] термодинамического

$$N_{X,\text{н}} = kf_1 \left\{ \frac{1+a}{\left[1 + \frac{a^p}{(k_3 f_3)^{p+q+r}}\right]^{\frac{1}{p}}} \right\}^{\frac{p}{p+q+r}}, \qquad (1)$$

при допущении равенства f_1 и f_3 единице, k' — молярной доле иона X в насыщенном растворе соли $A_pC_rX_q$ в чистой воде и k_3' — отношению ионных произведений компонентов $\frac{L'_{pB_pC_rX_q}}{L'_{pA_pC_rX_q}}$ (а не произведений растворимости). В табл. 1 и 2 приведены результаты обработки опытных данных.

Применимость для большинства систем уравнения (1') объясняется тем, что

$$f_1 = \frac{f_{A_pC_rX_q\,(s)}^{\frac{1}{p+q+r}}}{f_{\pm A_pC_rX_q}}$$

фактически близко к единице. Это следует из того, что значения знаменателей в (1') также близки к единице (табл. 3) и вычисленные значения $N_{X,\text{н}}$ определяются почти исключительно произведением

$$k'(1+a)^{\frac{p}{p+q+r}}.$$

Кажущаяся идеальность жидкой фазы не распространяется, однако, на твердую фазу (табл. 4), в которой молярная доля компонента $A_pC_rX_q$ определяется функцией [5]

$$N_{A_pC_rX_q\,(s)} = \frac{1}{1 + \frac{a^p}{(k_3 f_3)^{p+q+r}}} \qquad (2)$$

$$\left(f_3^{p+q+r} = \frac{f_{B_pC_rX_q\,(s)}}{f_{\pm B_pC_rX_q}^{p+q+r}} : \frac{f_{A_pC_rX_q\,(s)}}{f_{\pm A_pC_rX_q}^{p+q+r}} \right).$$

Растворы квасцов

Таблица 1

Система	L'_p	a, $N_{X,н}$		Номера точек* 2	3	4	5	6	7
$TlAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SH_4)_2$, H_2O; 25° [1]	$L'_{p_{TlAl}} = 1{,}57 \cdot 10^{-19}$	$a = N_{NH_4^+} : N_{Tl^+}$		0,221	0,780	1,62	3,03	5,62	13,6
	$L'_{p_{NH_4Al}} = 5{,}06 \cdot 10^{-18}$	$10^3 N_{SO_4^{--}}$	найден.	6,80	7,5	8,1	8,86	9,24	9,7
			вычисл.	6,63	7,27	7,95	8,67	9,29	10,36
$TlAl(SO_4)_2$, $KAl(SO_4)_2$, H_2O; 25° [1]	$L'_{p_{TlAl}} = 1{,}57 \cdot 10^{-19}$	$a = N_{K^+} : N_{Tl^+}$		0,981	2,53	6,57	25,0	—	—
	$L'_{p_{KAl}} = 4{,}63 \cdot 10^{-18}$	$10^3 N_{SO_4^{--}}$	найден.	7,64	8,44	9,2	9,6	—	—
			вычисл.	7,46	8,44	9,35	9,62	—	—
$NH_4Cr(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$, H_2O; 25° [1]	$L'_{p_{NH_4Al}} = 2{,}14 \cdot 10^{-15}$	$a = N_{K^+} : N_{NH_4^+}$		—	1,25	2,264	4,514	13,55	—
	$L'_{p_{KAl}} = 2{,}11 \cdot 10^{-14}$	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найден.	—	3,54	3,72	3,86	4,06	—
			вычисл.	—	3,32	3,52	3,68	3,72	—
$KAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, H_2O; 25° [2]	$L'_{p_{KAl}} = 4{,}63 \cdot 10^{-18}$	$a = N_{NH_4^+} : N_{K^+}$		2,957	1,047	0,359	—	—	—
	$L'_{p_{NH_4Al}} = 5{,}06 \cdot 10^{-18}$	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найден.	1,015	1,008	0,998	—	—	—
			вычисл.	1,03	1,06	1,02	—	—	—

* Соответственно источникам

Растворы шенитов (пикромеритов)

Таблица 2

Система	L'_p	a, N_X, н		Номера точек* 2	3	4	5	6
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, H_2O; 25° [3]	$L'_{p\,Cu\,pikr}=6,99\cdot10^{-9}$	$a=N_{Zn(H_2O)_6^{++}}:N_{Cu(H_2O)_4^{++}}$		0,156	0,345	0,572	0,848	2,11
	$L'_{p\,Zn\,pikr}=7,675\cdot10^{-10}$	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найд.	2,58	2,41	2,32	2,14	1,85
			вычисл.	2,75	2,44	2,27	2,14	1,87
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, H_2O; 25° [3]	$L'_{p\,Zn\,pikr}=7,675\cdot10^{-10}$	$a=N_{Ni(H_2O)_6^{++}}:N_{Zn(H_2O)_6^{++}}$		0,133	0,267	0,304	0,772	2,96
	$L'_{p\,Ni\,pikr}=4,13\cdot10^{-11}$	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найд.	1,50	1,45	1,35	1,24	1,04
			вычисл.	1,65	1,64	1,30	1,21	1,15
$(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, H_2O; 25° [3]	$L'_{p\,Cu\,pikr}=6,99\cdot10^{-9}$	$a=N_{Ni(H_2O)_6^{++}}:N_{Cu(H_2O)_4^{++}}$		0,041	0,060	0,113	0,278	1,068
	$L'_{p\,Ni\,pikr}=4,13\cdot10^{-11}$	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найд.	2,48	2,31	2,05	1,62	1,22
			вычисл.	2,42	2,34	2,08	1,63	1,17
$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2$, H_2O; 25° [4]	$L'_{p\,S\,pikr}=4,85\cdot10^{-15}$	$a=N_{CrO_4^{--}}:N_{SO_4^{--}}$		1,61	0,651	0,406	0,197	0,103
	$L'_{p\,Cr\,pikr}=2,91\cdot10^{-16}$	$10^3 N_{NH_4^+}$	найд.	1,139	1,359	1,44	1,53	1,57
			вычисл.	1,086	1,27	1,39	1,53	1,60
$(NH_4)_2Mg(SeO_4)_2$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$, H_2O; 25° [4]	$L'_{p\,Se\,pikr}=1,734\cdot10^{-14}$	$a=N_{SO_4^{--}}:N_{SeO_4^{--}}$		2,786	1,185	0,539	0,296	0,158
	$L'_{p\,S\,pikr}=4,85\cdot10^{-15}$	$10^3 N_{NH_4^+}$	найд.	1,75	1,92	2,01	2,02	2,02
			вычисл.	1,77	1,94	2,09	2,13	2,12
$(NH_4)_2Mg(SeO_4)_2$, $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2$, H_2O; 25° [4]	$L'_{p\,Se\,pikr}=1,734\cdot10^{-14}$	$a=N_{CrO_4^{--}}:N_{SeO_4^{--}}$		1,430	0,489	0,212	0,109	0,053
	$L'_{p\,Cr\,pikr}=2,91\cdot10^{-16}$	$10^3 N_{NH_4^+}$	найд.	1,14	1,43	1,70	1,83	1,93
			вычисл.	1,10	1,38	1,69	1,90	2,01

* Соответственно источникам

Сумма $1 + \frac{a^p}{(k_3 f_3)^{p+q+r}}$ входит в (2) в первой степени, в противоположность уравнению (1), где из нее извлекается корень, равный $p+q+r$. Расхождения опытных молярных долей компонентов в твердых фазах с вычисленными (табл. 4) на основе тех же упрощающих допущений, как при расчетах $N_{X,\text{п}}$ (табл. 1 и 2), указывают на то, что f_3^{p+q+r} отлично от единицы.

Таблица 3

Система $TlAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, H_2O

Значения $\left\{ \left[1 + \frac{a^p}{(k'_3)^{p+q+r}} \right]^{\frac{1}{p}} \right\}^{\frac{p}{p+q+r}}$

Номера точек	2	3	4	5	6	7
$a = N_{NH_4^+} : N_{Tl^+}$	0,221	0,780	1,62	3,03	5,62	13,6
$\left\{ \left[1 + \frac{a^p}{(k'_3)^{p+q+r}} \right]^{\frac{1}{p}} \right\}^{\frac{p}{p+q+r}}$	1,00	1,002	1,010	1,032	1,081	1,280

Таблица 4

Система $TlAl(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, H_2O
Состав смешанных кристаллов

Номера точек	2	3	4	5	6	7
$a = N_{NH_4^+} : N_{Tl^+}$	0,221	0,780	1,62	3,03	5,62	13,6
$N_{TlAl(s)}$ найд.	0,893	0,773	0,610	0,461	0,298	0,157
$N_{TlAl(s)\ \text{вычисл.}} = \frac{1}{1 + \frac{a^p}{(k'_3)^{p+q+r}}}$	0,999	0,981	0,925	0,778	0,504	0,148

Для рассмотренных систем во всех случаях, как и раньше [5], оказалось применимым уравнение

$$N_{X,H} = \frac{1 + a}{\text{const}_1^s + \text{const}_2 (1 + a)}; \qquad (3)$$

в табл. 5 приводятся данные только для тех систем, для которых уравнение (1′) не дало совпадений вычисленных и опытных значений $N_{X,\text{п}}$.

ВЫВОДЫ

1. Трехкомпонентные насыщенные водные растворы квасцов и шенитов при выражении их состава молярными долями общих ионов ($N_{X,\text{п}}$), показывают в большинстве случаев близость к «идеальности».

Таблица 5

№	Системы	$const_1$	$const_2$	N_X, н		Номера точек 2	3	4	5	6	7	11
1	$NH_4Fe(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$, H_2O; 25° [2]	−0,11	+0,13	$10^2 N_{SO_4^{--}}$	найд.	1,64	2,22	3,15	—*	—*	4,66	5,35
					вычисл.	1,49	2,27	3,05	—	—	4,39	4,79
2	$K_2Mg(SeO_4)_2$, $(NH_4)_2Mg(SeO_4)_2$, H_2O; 25° [4]	−0,025	+0,48	$10^3 N_{SeO_4^{--}}$	найд.	2,10	2,22	2,30	2,35	2,39	—	—
					вычисл.	2,07	2,17	2,28	2,35	2,41	—	—

* Для точек 5, 6, 8, 9 и 10 вычисления не производились.

2. Кажущаяся идеальность объясняется близостью к единице множителя $f_1 = \frac{\sqrt[p+q+r]{A_p C_r X_a(s)}}{\sqrt{\pm A_p C_r X_q}}$ в термодинамическом уравнении

$$N_{X,\text{н}} = k_1 f_1 \left\{ \frac{1+a}{\left[1 + \frac{a^p}{(k_{2\,3})^{p+q+r}}\right]^{\frac{1}{p}}} \right\}^{\frac{p}{p+q+r}}$$

и высоким значением корня, извлекаемого из знаменателя этого уравнения.

3. Для рассмотренных систем во всех случаях оказывается применимым уравнение

$$N_{X,\text{н}} = \frac{1+a}{\text{const}_1 + \text{const}_2 (1+a)};$$

Среднеазиатский государственный университет
Кафедра неорганической химии
Ташкент

Поступила
26 IV 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Hill, N. O. Smith a. J. E. Ricci, J. A. C. S., 62, 858, 1940.
2. A. E. Hill a. N. Kaplan, J. A. C. S., 60, 550, 1938.
3. A. E. Hill a. W. J. Taylor, J. A. C. S., 60, 1099, 1938.
4. A. E. Hill, I. C. Soth a. J. E. Ricci, J. A. C. S., 62, 2717, 1940.
5. Е. Позпер, Журн. физ. хим. 21, 1469, 1947.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ ТВЕРДОГО БЕЗВОДНОГО СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Н. А. Ландия

Реакции с участием сульфата натрия часто служат предметом исследований, но сопоставление результатов этих исследований с условиями термодинамического равновесия затруднено из-за отсутствия данных для значения свободной энергии образования твердого безводного сульфата натрия из элементов.

Ниже приводится расчет свободной энергии этой реакции на основании имеющихся в литературе данных. Нами использован метод, примененный, в частности, Кричевским и Казарновским [1] для расчета свободной энергии образования твердого безводного карбоната натрия из элементов.

При расчете мы исходили из следующей схемы:

$$2Na_{(т)} = 2Na^{+} + 2e; \qquad \Delta F^{1}_{298,1} = -125\,176 \text{ [2]}; \tag{1}$$

$$S_{(ромб)} + 2O_2 = SO_4^{--}, \qquad \Delta F^{2}_{298,1} = -176\,500 \text{ [2]}; \tag{2}$$

$$2Na^{+} + SO_4^{--} = Na_2SO_{4(нас.\ раст.)} \tag{3}$$

$$\Delta F^{3} = RT \ln a,$$

a — активность сульфата натрия в его насыщенном водном растворе;

$$Na_2SO_4 + 10H_2O_{(нас.\ раст.)} = Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(нас.\ раст.)} \tag{4}$$

Ввиду протекания процесса при равновесии $\Delta F^{4} = 0$:

$$10H_2O_{(ж)} = 10H_2O_{(нас.\ раст.)} \tag{5}$$

Ввиду невысокой молярности насыщенного раствора при расчетной температуре можем принять $\Delta F^{5} = 0$:

$$10H_2O_{(г)} = 10H_2O_{(ж)}; \tag{6}$$

$$\Delta F^{6} = 10RT \ln P_{H_2O},$$

где P_{H_2O} — упругость пара над чистой водой;

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_{(т)} = Na_2SO_{4(т)} + 10H_2O_{(г)}, \tag{7}$$

$$\Delta F^{7} = 10RT \ln P_{H_2O},$$

где P_{H_2O} — упругость паров воды над десятиводным твердым сульфатом натрия.

Суммирование приведенных реакций дает реакцию образования из элементов безводного сульфата натрия.

Для расчета изменения свободной энергии при реакции (3) необходимо определить активность a, которая для электролитов типа Na_2SO_4 может быть найдена по уравнению: $a = 4(\gamma m)^3$, где γ — коэффициент активности Na_2SO_4 в его насыщенном водном растворе, m — молярность насыщенного раствора.

Коэффициент активности сульфата определен нами из уравнения:

$$\lg \gamma = -0{,}8684 \int_0^{m^{1/2}} \frac{j}{m^{1/2}} dm^{1/2} - \frac{j}{2{,}303} + 0{,}0000833 \int_0^{\vartheta} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta,$$

где ϑ — понижение с молярностью точки замерзания раствора, j — функция Льюиса, определяемая из уравнения:

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{\nu \lambda m},$$

где λ — молярное понижение точки замерзания в бесконечно разбавленном растворе, равное 1,858°; ν — общее число ионов электролитов.

Данные о понижении точки замерзания раствора с молярностью при 273,1 взяты у Рендалла и Скотт [3].

На основании этих данных были построены кривые $\frac{j}{m^{1/2}}$ по $m^{1/2}$ и $\frac{\vartheta}{m}$ по ϑ, причем первая кривая была экстраполирована до значения функции при бесконечном разбавлении ($m = 0$), равном 1,294.

Графическое интегрирование дало следующие значения:

$$\int_0^{m^{1/2}} \frac{j}{m^{1/2}} dm^{1/2} = 0{,}417,$$

$$\int_0^{\vartheta} \frac{\vartheta}{m} d\vartheta = 5.$$

Отсюда значение коэффициента активности

$$\gamma = 0{,}3221$$

при $m = 0{,}282$. Находим активность Na_2SO_4

$$a = 0{,}003.$$

Изменение свободной энергии при реакции (3), при температуре 272° К (понижение составляет 1,167, а данные взяты при 273,1),

$$\Delta F^3_{272} = -3139.$$

Так как ΔF^3 рассчитано при 272° К, необходимо значения ΔF^1 и ΔF^2 также пересчитать на эту температуру.

Суммируя реакции (1) и (2) и пользуясь линейными уравнениями теплоемкостей (для ромбической серы и кислорода по Льюису и Рендаллу [2], для металлического натрия по Келли [1]), значением парциальной молярной теплоемкости сульфата натрия в бесконечно разбавленном растворе ($C_p = -18{,}07$ получено нами из уравнения теплоемкости растворов сульфата [4], выведенного на основании работ Мариняка, Томсена и др.) и значением теплоты образования безводного сульфата в бесконечно разбавленном растворе [4], получаем $\Delta F^{1-2}_{272} = -303\,810$. ΔF^6_{2-2} находим по упругости пара чистой воды, при $T = 272°$ К равной 0,0056 атм [5]:

$$\Delta F^6_{272} = -27\,980.$$

Необходимое для определения ΔF^7_{272} значение упругости паров воды над десятиводным сульфатом натрия рассчитано по формуле вант-Гоффа [6], скорректировано по данным Лекер [6] и для расчета принято среднее

значение 0,0039 атм, что дает

$$\Delta F^{7}_{272} = +29\,830.$$

Суммируя полученные значения ΔF, находим:

$$\Delta F^{1-7}_{272} = -305\,050.$$

Для пересчета этого значения свободной энергии образования на $T = 298°$ К воспользуемся вышеперечисленными уравнениями теплоемкостей, уравнением зависимости теплоемкости твердого сульфата натрия от температуры (выведено на основании данных Питцер и Коултер [7]) и теплотой образования твердого безводного сульфата натрия из элементов по Шибата, Ода и Фурукава [11]. В результате имеем:

$$\Delta F_{298} = -302\,620.$$

Проверяем полученное значение свободной энергии образования по уравнению:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S.$$

Принимая энтропию металлического натрия по Келли [8] — 12,2 энтропию ромбической серы по Истмен и Мак-Гавоку [9] — 7,62, энтропию кислорода по Уокер и Джонстон [10] — 49,03 и энтропию безводного сульфата натрия [8] — 35,73 (все значения при $T = 298°$ К), получаем для реакции образования сульфата натрия из элементов

$$\Delta F_{298} = -301\,980.$$

Совпадение вполне удовлетворительное. В общем виде для реакции

$$2Na_{(т)} + S_{(ромб)} + 2O_{2\,(г)} = Na_2SO_{4(т)},$$

$$\Delta F = -327\,470 + 9{,}23T\ln T - 0{,}00125T^2 + 3113\,T.$$

ВЫВОДЫ

1. Выведено уравнение изменения свободной энергии при реакции образования из элементов твердого безводного сульфата натрия.

2. Значение стандартного изменения свободной энергии при $T = 298°$ К, рассчитанное по полученному уравнению, хорошо совпадает со значением, полученным по третьему закону термодинамики при той же температуре.

Грузинский ордена Трудового Красного Знамени
Политехнический институт им. С. М. Кирова
Кафедра общей химической технологии
Тбилиси

Поступила
20.I.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский И. Р. и Казарновский Я. С. Журн. физ. хим., 9 (5), 668—80, 1937.
2. Льюис Г. и Рендалл М., Химическая термодинамика, Москва, 1936.
3. Техн. энцикл., Справочн. физ.-хим. величин, 6, 390, 1931.
4. Техн. энцикл., Справочн. физ.-хим. величин, 7, 308, 425, 1931.
5. Астафьев А. Ф. Инженерная справочная книга, 2, 47, Москва, 1937.
6. Техн. энцикл., Справочн. физ.-хим. величин, 10, 244, 1931.
7. Pitzer a. Coulter L. V. Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 1310—13, 1938.
8. Latimer W. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in aqueous Solutions, 33 New-York, 1938.
9. Eastman E. D. a. Mc-Gavoak W. C., Jorn. Amer. Chem. Soc. 59, 145—151, 1937.
10. Johnston H. J. a. Walker M. K., Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1 2—186, 1933.
11. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Eg. III, 2.56, 1936.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXI ТОМУ ЗА 1947 г.

Абкин А. Д., см. Гиндин Л. М.

Авраменко Л. И. Реакции гидроксила с другими молекулами. 1. Реакция гидроксила с окисью углерода. 1135

Агранат Б. А., см. Арефьев М. С.

Агранат Б. А., см. Степаненко Н. Н.

Арефьев М. С., Агранат Б. А. и Керман А. П. Диэлектрические коэффициенты и коэффициенты абсорбции пальмитиновой кислоты. 703.

Багдасарьян Х. С. Фотополимеризация виниловых соединений. II. Фотополимеризация метилметакрилата 25.

Багоцкая И. и Фрумкин А. Н. Потенциалы падающих капель. 1033.

Багацкий В. С., Иофа З. А. и Фрумкин А. Н. Письмо в редакцию по поводу статьи Н. И. Кобозева, В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой. О возбужденной форме катодного водорода. 241.

Бадаева Т. А., см. Петров Д. А.

Батуев М. И. Крылья линии Релея и водородная связь в жирных кислотах. 137.

Бацанадзе А. Л., см. Шишниашвили М. Е.

Бикерман Я. И. По поводу статьи А. Фрумкина и В. Левича «Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов». 397.

Блюмберг Э. А. и Франк-Каменецкий Д. А. Термические реакции ацетилена. IV. О природе периода индукции. 1289

Блюменфельд Л. А. Электронные уровни и спектр поглощения нафталина. 529.

Богданов Г. А. Гомогенное разложение H_2O_2 под влиянием совместного присутствия Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. 439.

Богданов Г. А. Кинетика каталитического процесса при совместном присутствии нескольких катализаторов в гомогенной среде. 51.

Борисова Т. И. и Проскурнин М. А. Измерение емкости ртутного электрода в растворах хлоридов, бромидов и иодидов с помощью коммутаторного метода. 463.

Борщевский Б. Об аномальном внутреннем фотоэлектрическом эффекте. 1007.

Брегер А. Х. О независимости поверхностного сгущения энергии собственных колебаний от формы тела. 623.

Брегер А. Х. Поверхностное натяжение излучения. 1081.

Брегер А. Х. и Суховицкий А. А. Об одном возможном механизме взаимодействия адсорбированных атомов. 423.

Брунс Б. П. К вопросу о стадийном катализе. 1011.

Бунэ Н., см. Колотыркин Я. М.

Васенко Е. Н. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. I. 361.

Веденеева Н. Е. Изменения спектров красителей при адсорбции на минералах глин. 881.

Верещагин Л., Деревицкая В. и Роговин З. Исследование процесса полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлением. 233.

Веселовский В. И. Применение светоэлектрохимического метода к исследованию гетерогенных фотосенсибилизаторов типа ZnO. 983.

Волькенштейн Ф. Ф. К вопросу о взаимодействии адсорбированных молекул в связи с теорией адсорбции на неоднородных поверхностях. 163.

Волькенштейн Ф. Ф. Электронные уровни атомов, адсорбированных на поверхности кристалла. I. 1317

Воронков М. Г. Растворимость и кинетика растворения ацетилена в винилбутиловом эфире. 969.

Воскресенская Н. К. и Янковская Г. Н. К термодинамике растворимости в тройных водных соляных системах. 749.

Гапон Е. Н. Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества. 179.

Гапон Е. Н. К вопросу о вычислении стандартных энтропий ионов в кристаллическом состоянии. 759.

Гапон Е. Н. Энтропия гидратации ионов. 1057

Ген М. Я., см. Соколик А. С.

Гиндин Л. М., Абкин А. Д. и Медведев С. С. О механизме совместной полимеризации бутадиена с винилцианидом и α-метилвинилцианидом под влиянием перекиси бензоила. 1269

Годнев И. и Морозов В. Термодинамические функции дивинила и константа равновесия получения дивинила из спирта. 799.

Гольберт К. А., см. Чернева Е. П.

Гольданский В. И. Гетерогенный катализ в полимолекулярных адсорбционных слоях. Равновесие этерификации в двухфазной системе. 431.

Гольдман И. О кинетике экзотермических реакций, протекающих в адиабатических условиях. 1291.

Голышева Е. Я., см. Рутовский Б. Н.

Гоникберг М. Г. Вязкость газов при высоких давлениях. 811.

Гоникберг М. Г. Растворимость газов в жидкостях под давлением. 745.

Горенбейн Е. А. Ответ на статью Д. А. Поспехова «О некоторых ис-

следованиях по электропроводности». 141.
Городецкая А. В., Фрумкин А. Н. и **Титиевская А. С.** Прилипание ртути к стеклу в растворах электролитов. 675.
Грановская А. Измерение малых давлений пара IV. Давление пара двуосновных насыщенных кислот. 967.
Гурьянова Е. Н. Дипольные моменты и структура органических сульфоамидов. 633. 411.
Далецкий Г. О новом классе ингибиторов — замедлителей полимеризации. 231.
Делимарский Ю. К., Скобец Е. М., Рябоконь В. Д. Потенциалы разложения бромидов металлов в расплавленных бромистом натрии и бромистом калии как растворителе. 843.
Деревицкая В., см. Верещагин Л.
Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Сорбция и структура активных углей II. Исследование сорбции водяных паров. 1373
Дубинин М. М., Заверина Е. Д. и **Радушкевич Л. В.** Сорбция и структура активных углей I. Исследование адсорбции органических паров. 1351
Дубинин М. М. и **Тимофеев Д. П.** Адсорбируемость и физико-химические свойства парообразных веществ. 1213
Дяткина М. Е. Энергии систем с сопряженными двойными связями и гетероатомами. I. Энергии резонанса шестичленных азотистых гетероциклов. 989.
Есин. О. О механизме переноса ионов кислорода в расплавленных силикатах. 479.
Жданов Г. С., Поспелов В. А. Кристаллическое строение цианидов. V. 521.
Жданов Г. С. и **Уманский М. М.** Кристаллическое строение динитронафталинов. I. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов 1,8-динитронафталина. 523.
Жданов Г. С. см. Поспелов В. А.
Жданов Г. С. см. Севастьянов Н. Г.
Жуховицкий А. А., см. Брегер А. Х.
Жуховицкий А. А., см. Чернева Е. П.
Заверина Е. Д., см. Дубинин М. М.
Зимаков П. В. Особенности молекулярной рефракции окиси этилена. 913.

Ильина А. А. Спектры поглощения и отражения листьев растений. I. 145.
Иофа З. А., см. Багацкий В. С.
Иофа З. А., см. Кузнецов В. А.
Иоффе И. И. и **Морозовская Л. М.** Кинетика реакции хлористого аллила с серной кислотой. 545.
Казарновский И. А. и **Райхштейн С. И.** Неорганические перекиси. XI. Высшие окислы калия. 245.
Казарновский И. А., см. Райхштейн С. И.
Казарновский Я. С., Сидоров И. П. Сжимаемость газов при высоких давлениях и низких температурах. 1363
Калмыкова Е. и **Левина С. Д.** Поведение железного электрода в щелочных растворах при низких температурах. 325.
Капустинский А. Ф., Маколкин И. А. и **Кришталик Л. И.** Химическое сродство селена к водороду и энергетика элементов шестой группы системы Менделеева. 125.
Каргин В. А., см. Шишниашвили М. Е
Карпачев С. и **Смирнов М.** Контактные потенциалы между различными жидкими металлами. 1205
Кейер Н. П. и **Рогинский С. З.** О влиянии свободной энергии процесса приготовления на каталитическую активность пиролитической закиси никеля. 539.
Керман А. П., см. Арефьев М. С.
Киселев А. В., Микос Н. Н., Романчук М. А. и **Щербаков К. Д.** Термодинамические свойства адсорбционных пленок на силикагеле. 1223.
Китайгородский А. И. Строение аценафтена. 1085.
Киперман С. Кинетика синтеза аммиака на рутении. 1435.
Киперман С., см. Темкин М. И.
Клемент Ф. Д. Влияние кислорода на процессы диффузии при возникновении щелочно-галоидных фосфоров. 563.
Кобозев Н. И. Принцип ансамбля и аггравации в катализе. 1413
Кобозев Н. И. и **Краснопольская В. Н.** О новом виде солевого эффекта в химической кинетике. 277.
Кобозев Н. И., см. Мартинсон Е. Н.
Кобозев Н. И., см. Поспелова Т. А.
Колотыркин Я. М. и **Бунэ Н.** Перенапряжение водорода на свинцовом электроде и стационарный потенциал растворения свинца в серной кислоте. 581.
Кондратьев В., см. Кондратьева Е.
Кондратьева Е. и **Кондратьев В.** Активные центры в реакции горения окиси углерода. 769.
Кондратьева Е. и **Кондратьев В.** Активные центры в пламени ацетилена. 761.
Коршунов И. А., см. Щенникова М. К.
Красильщиков А. И. Исследование воздушной деполяризации на никелевом катоде. 849.
Красильщиков А. И., см. Нефедова Н. Д.
Краснопольская В. Н., см. Кобозев Н. И.
Криволуцкая Н. С., Темерин С. А. и **Луковцев П. Д.** Влияние адсорбированного кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода. 313.
Кричевская Е. Л. Кинетика окисления сернистого газа на пятиокиси ванадия. 287.
Кричевский И. Р. и **Лебедева Е. С.** Растворимости азота и углекислого газа в метаноле под давлением. 715.
Кричевский И. Р. и **Хазанова Н. Е.** Си-

стема железо — азот при высоких давлениях. 719.
Кришталик Л. И., см. Капустинский А. Ф.
Крюкова А., см. Лошкарев М.
Крюкова Т. А. Полярографические максимумы первого и второго рода. 365.
Кузнецов В. А. и Иофа З. А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах 201.

Ландия Н. А. Свободная энергия образования из элементов твердого безводного сульфата натрия. 1487.
Лапидус Е. Л., см. Пинскер З. Г.
Лебедева Е. С., см. Кричевский И. Р.
Лебедева Н. В., см. Оборин В. И.
Левин Л. Э. О некоторых свойствах стеклянного электрода. 337.
Левина С. Д., см. Калмыкова Е.
Левина С. Д., см. Луковцев П.
Левина С. Д., см. Платонова И.
Левич В. Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. III. Общая теория. 689.
Левич В., см. Фрумкин А. Н.
Липец М. Е., см. Трапезников А. А.
Лифшиц В. Д., см. Сидоров И. П.
Лошкарев М., Сотникова В. и Крюкова А. Влияние поверхностно-активных органических соединений на кинетику катодного выделения олова. 219.
Луковцев П. Д. К вопросу о механизме действия окисного угольно-марганцевого электрода. 469.
Луковцев П. Д. К теории водородного перенапряжения. 589.
Луковцев П. и Левина С. Д. Перенапряжение водорода на никеле в щелочных растворах. 599.
Луковцев П. Д., см. Криволуцкая Н. С.

Маколкин И. А., см. Капустинский А. Ф.
Маркович В. Г. и Эмануэль Н. Н. Кинетика промежуточного образования монооксиси серы при медленном окислении H_2S. 1259.
Маркович В. Г. и Эмануэль Н. Н. О формуле монооксиси серы. 1251.
Мартинсон Е. Н. и Кобозев Н. И. Исследование ионно-органического катализа методом теории активных ансамблей. II. 85.
Медведев С. С., см. Гиндин Л. М.
Медведев С. С., см. Шантарович П. С.
Меженный Я. Ф., Электродные потенциалы в неводных растворах II. Потенциалы натрия и калия в этилбромиде. 839.
Мейклер П. В., см. Степанов Б. И.
Миклухин Г. П. О строении глиоксаля и муравьиной кислоты. 987.
Микос Н. Н., см. Киселев А. В.
Михайлова А. А., см. Чибисов К. В.
Морозов В., см. Годнев И.
Морозовская Л. М., см. Иоффе И. И.
Мочалов К. Н. О связи кинетических констант реакций окисления азота в факельном разряде с некоторыми параметрами разряда. 1299.

Непорент Б. С. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина посторонними газами. 1111.
Нефедова И. Д. и Красильщиков А. И. Изучение серебряного катода в присутствии растворенного кислорода. 855.
Николаев Л. А., см. Поспелова Т. А.

Оборин В. И. и Лебедева Н. В. Структура хромового катализатора. 459.
Ормонт Б. Ф. К теории рекристаллизационных процессов. I. 569.
— см. Хачванкян М. А.
— — см. Эпельбаум В. А.

Панченков Г. М. Зависимости вязкости жидкостей от давления. 187.
Петров Д. А. Нарушение равновесия при кристаллизации твердых растворов. 1441.
— **и Бадаева Т. А.** Строение сплавов Al — Zn. 785.
Пинскер З. Г. и Лапидус Е. Л. Исследование кристаллических фаз состава CdBr — Cd_2 и замечания к вопросу о переменной структуре. 777.
Платонова И. и Левина С. Д. Выделение водорода на железном катоде в щелочных растворах. 331.
Познер Е. Поля кристаллизации систем «взаимные пары солей — вода». 863.
Познер Е. Растворимость соли в присутствии одной и двух других солей с общим с ней ионом. 377.
Познер Е. Средний рациональный коэффициент активности соли в ее насыщенном растворе в присутствии одной или двух других с общим с ней ионом. 389.
Познер Е. Трехкомпонентные водные растворы насыщенные двойными солями или смешанными кристаллами. 1471.
Познер Е. Трехкомпонентные водные растворы двойных солей, насыщенные смешанными кристаллами. 1431.
Полосин В. А. и Ахаронов М. И. Равновесие в системе KCl — NH H_2PO_4 — H_2O от —11,2° до + 35° С. 119.
Поспелов В. А. и Жданов Г. С. Кристаллическое строение цианидов. IV. 405.
Поспелов В. А. и Жданов Г. С. Кристаллическая структура $K_4Me(CN)_6 \cdot 3H_2O$(Me·Fe, Ru). 879.
Поспелов В. А., см. Жданов Г. С.
Поспелова Т. А., и Ляпинтох И. Я., Кобозев Н. И. и Николаев Л. А. Исследование ионно-органического катализа методом теории активных ансамблей. I. 65.
Поспехов Д. А. К вопросу об устойчивости карбонилов металлов. 11.
Поспехов Д. А. О некоторых исследованиях по электропроводности и вязкости неводных растворов. 139.
Проскурнин М. А., см. Борисова Т. И.
Прохоров П. С. Исследование причины неслияния жидких капель при длительном контакте. 1045.

Пшежецкий С. Я. О переходных кинетических режимах при каталитических реакциях на пористых катализаторах. 1019.
Пшежецкий С. Я. и Рубинштейн Р. Н. К теории динамического метода измерения скоростей газовых реакций. 449.
Пшежецкий С. Я. и Рубинштейн Р. Н. К формальной теории совместных (сложных) реакций. 659.

Радушкевич Л. В., см. Дубинин М. М.
Рогинский С. З. Об отравлении и модифицировании контактов. 1143.
— и **Целлинская Т. Ф.** Влияние свободной энергии процесса приготовления пиролитической закиси никеля на активированную адсорбцию. 919.
— см. Кейер Н. П.
Роговин З. см. Верещагин Л.
Райхштейн С. Н. и Казарновский И. А. Аппарат для определения упругости диссоциации. 257.
— см. Казарновский И. А.
Романчук М. А., см. Киселев А. В.
Рубинштейн Р. Н. см. Пшежецкий С. Я.
Рутовский Б. Н. и Голышева Е. Я. Поверхностное натяжение метилметакрилата при полимеризации. 509.
Рысс И. Г. О растворимости гексафторсиликата калия. 197.
— и **Слуцкая М. М.** Кинетика разложения тетрафторборатов в водных растворах. 549.
Рябоконь В. Д., см. Делимарский Ю. К.

Самарин А. М., см. Шварцман Л. А.
Самойлович А. Г. К вопросу о поверхностном натяжении металлов. 161.
Сахаров Б. А., см. Скляренко С. И.
Севастьянов Н. Г., Жданов Г. С. и Уманский М. М. Кристаллическое строение динитронафталинов. II. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристалла 1,5 динитронафталина. 525.
Семенченко В. К. Фазовые переходы II рода и критические явления 1461.
Семенченко В. К. и Михобалова Л. П. Поверхностное натяжение и кристаллизация. I. 613.
— — растворов расплавленных солей. II.707 — — III 1387.
Сидоров И. П. и Лифшиц В. Д. Кинетика синтеза аммиака в изотермических условиях. 1177.
Сидоров И. П., см. Казарновский Я. С.
Скляренко С. И. и Сахаров Б. А. Кинетика разложения амальгам щелочных металлов водой. 97
Скобец Е. М., см. Делимарский Ю. К.
Слуцкая М. М., см. И. Г. Рысс.
Смирнов М., см. Карпачев С.
Соколик А. С., Ген М. Я. Янтовский С. Я. «Холодные» пламена и двухстадийное самовоспламенение смеси бензола с воздухом. 1263
Соловьев С. М. и Ямпольский П. А. Исследование по оптической сенсибилизации галоидного серебра VII. 1237
— — Фотолиз бромистого серебра, сенсибилизированного красителями. 907.
Соловьев С. М. см. Ямпольский П. А.
Солодушенков С. Н., см. Шилов Е. А.
Сотникова В., см. Лошкарев М.
Степаненко Н. Н., Агранат Б. А. и Яковлев В. Ф. Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты стеариновой и олеиновой кислот, определенные при различных температурах из растворов в циклогексане. 893.
Степанов, Б. И. и Мейклер П. В. К теории оптической сенсибилизации фотографической эмульсии. 15.
Сторонкин А. В. Об условиях равновесия многокомпонентных систем. IV. 1069.
Сыркин Я. К. Валентные состояния в комплексах, присоединяющих обратимо кислоту. 1087.

Тарасова Н. М. Плавкость тройной системы. $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$. 487.
Тарасова Н. М. Удельная электропроводность тройной системы $CdCl_2$ — — KCl — $PbCl_2$. 825.
Твердовский И. П. и Фрумкин А. Н. Зависимость смачивания ртути от природы растворителя. 819.
Тейтельбаум Б. Я., Трифонов Н. А. и Хачатурьян В. Р. Физико-химический анализ системы: вода — пиперидин. 503.
Тейтельбаум Б. Я., см. Трифонов Н. А.
Темерин С. А., см. Криволуцкая Н. С.
Темкин М. О логарифмической изотерме адсорбции. 517.
Темкин М. И. и Киперман С. О кинетике синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах. 927
Темкин М. И., см. Шварцман Л. А.
Тимофеев Д. П. см. Дубинин М. М.
Титиевская А. С., см. Городецкая А. В.
Титов А. А. см. Чибисов К. В.
Тодес О. М. и Хрущев В. В. К теории коагуляции и укрупнения частиц в золях. III. Кинетика укрупнения полидисперсной системы в вакууме. 301
Трапезников А. А. и Липец М. Е. Исследование обменной адсорбции электролитов на кристаллах жирных кислот кондуктометрическим методом. III. 109.
Трифонов Н. А., Усть-Качкинцев В. Ф. и Тейтельбаум Б. Я. Электропроводность систем, образованных водой с фенолом, пиперидином и хлоралем. 735.
Трифонов Н. А., см. Тейтельбаум Б. Я.

Уманский М. М., см. Жданов Г. С.
— см. Севостьянов Н. Г.
Усть-Качкинцев В. Ф., см. Трифонов Н. А.

Файнштейн С. М. Механизм окисления простейших газов кислородом на тонкослойном серебре. 37.

Финкельштейн А. И. Эмпирическая формула для определения деформационных коэффициентов упругости и ее применение к расчету спектров. 1243.
Франк-Каменецкий Д. А., см. Блюмберг Э. А.
Фрисман Э., см. Цветков В.
Фрумкин А. Н. и **Левич В. О.** влиянии поверхностно-активных веществ на движение на границе жидких сред. 1183
Фрумкин А. Н. и **Левич В.** О письме Я. Бикермана. 399.
Фрумкин А. Н. и **Левич В.** Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. IV. Максимум на кривых ток—напряжение капельного электрода. 1325.
Фрумкин А. Н. и **Левич В.** Движение твердых и жидких металлических частиц в электрическом поле. II. Токи падающих капель. 953.
Фрумкин А. Н., см. Багоцкий В. С.
— см. Багоцкая Н.
— см. Городецкая А. В.
— см. Твердовский И. П.

Хазанова Н. Е., см. Кричевский И. Р.
Хачатурьян В. Р., см. Тейтельбаум Б. Я.
Хачванкян М. А. и **Ормонт Б. Ф.** К теории рекристаллизационных процессов. II. 575.
Хрущев В. В., см. Тодес О. М.

Цветков В. и **Фрисман Э.** Двойное лучепреломление в потоке как метод изучения кинетики полимеризации. 261.
Целлинская Т. Ф., см. Рогинский С. З.
Циклис Д. С. Гетерогенные равновесия в бинарных системах (системы этилен — углекислый газ, этилен — азот). 355.
Циклис Д. С. Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях (система сернистый газ — азот). 349.
Цуханова О. А. Восстановление CO_2 углем на стенках углеродного канала. 653.

Чернева Е. П., **Гольберт К. А.** и **Жуховицкий А. А.** Поверхностное натяжение водных растворов кислот и спиртов. 1403.
Чибисов К. В., **Титов А. А.** и **Михайлова А. А.** Новые данные о природе фотографической чувствительности. 643.
Чирков О. Н. К вопросу поверхностной электропроводности твердых диэлектриков. 1308.

Шантарович П. С. и **Медведев С.** Кинетика полимеризации углеводородов с сопряженной связью. 1163.
Шахпаронов М. И., см. Полосин В. А.
Шварцман Л. А., **Самарин А. М.** и **Темкин М. И.** Кинетика выгорания углерода из стальной ванны. 1027. г.
Шилов Е. А. и **Солодушенков С. Н.** О механизме гидролиза хлора. 1159.
Шихобалова Л. П., см. Семенченко В. К.
Шишвиашвили М. Е., **Каргин В. А.** и **Баданадзе А. Л.** Получение и исследование свойств основных солей алюминия. 391.
Шляпинтох И. Я., см. Поспелова Т. А.
Шорыгин П. П. Интенсивность линий комбинационного рассеяния и строение органических соединений. 1125.
Шулятиков Б. К вопросу распределения электролитов между твердой и жидкой фазами. 975.

Щенникова М. К. и **Коршунов И. А.** Полярографическое исследование некоторых комплексов ртути в растворах. 215.
Щербаков К. Д., см. Киселев А. В.

Эмануэль Н. Н., см. Маркович В. Т.
Эпельбаум В. А. и **Ормонт Б. Ф.** О некоторых свойствах реальных кристаллов нитрида ванадия. 3.

Яковлев В. Ф., см. Степаненко Н. Н.
Якубсон С. Н. Потенциалы разложения бромистого алюминия с галогенами, лития, натрия и калия в неводных растворах. 343.
Ямпольский П. А. и **Соловьев С. М.** Фотолиз бромистого серебра. 899.
— см. Соловьев С. М.
Янковская Г. Н., см. Воскресенская Н. К.
Янтовский С. Я., см. Соколик А. С.
Яцимирский К. Б. О статье Е. П. Гапона «О энтропии веществ в кристаллическом состоянии». 629.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXI ТОМУ ЗА 1947 г.

Адсорбированные атомы, механизм взаимодействия. 423
— — электронные уровни. I. 1317
Адсорбированные молекулы, взаимодействие их. 163.
Адсорбируемость и физико-химические свойства парообразных веществ. 1213
Адсорбции логарифмическая изотерма. 517.
Адсорбционные пленки на силикагеле, термодинамические свойства. 1223.
Адсорбция активированная, влияние свободной энергии процесса приготовления пиролитической закиси никеля на нее. 919.
Адсорбция из раствора, влияние растворителя. 179.
Адсорбция обменная электролитов на кристаллах жирных кислот. III. 109.
Активность коэффициенты, солей. 389.
Активные угли, сорбция и структура I. 1251.
II. 1373.
Активные центры в пламени ацетилена. 761.
— — в реакции горения окиси углерода. 769.
Аллил хлористый, кинетика реакции с серной кислотой. 545
Алюминий бромистый, потенциал разложения. 343.
Алюминия основные соли, получение и исследование их. 391.
Амальгамы щелочных металлов, кинетика реакции разложения их водой. 97.
Аммиак, кинетика синтеза в изотермических условиях. 1177.
Аммиака синтез и разложение, кинетика на различных катализаторах. 927.
Аценафтен, строение его. 1085.
Ацетилен, растворимость в винилбутиловом эфире. 969.
Ацетилен, термическая реакция. IV. Период индукции. 1289.
Бораты тетрафтористые, кинетика разложения в водных растворах. 549.
Валентные состояния в комплексах, присоединяющих обратимо кислород. 1087.
Ванадия нитрид, свойства реальных кристаллов. 3.
Вода — пиперидин, физико-химический анализ. 503.
Водород, выделение на железном катоде в щелочных растворах. 331.
Водород катодный, возбужденная форма. 241.
Водорода перекись, гомогенное разложение. 439.
Водорода перенапряжения на никеле в щелочных растворах. 599.
Водородная связь в жирных кислотах и крылья линии Релея. 137.
Вязкость газов при высоких давлениях 811.
Вязкость жидкостей, зависимость от давления. 187.

Гексафторсиликата калия, растворимость. 197.
Гидроксил, реакция с окисью углерода. I. 1135.
Глиоксаль, строение. 987.
Давление пара двух основных насыщенных кислот. IV. 967.
Деполяризация воздушная никелевого катода. 855.
Деформационные коэффициенты упругости. 1243.
Дивинил, термодинамические функции и константа равновесия получения его из спирта. 799.
Динитронафталин, кристаллическое строение. I 523
II 525
Дипольные моменты стеориновой и олеиновой кислот. 893.
Дипольные моменты и структура органических сульфоамидов. 411
— — — — — сульфохлоридов. 633.
Диэлектрические и абсорбционные коэффициенты пальмитиновой кислоты. 703.

Жирные кислоты, водородная связь и крылья линии Релея. 137.

Ингибиторы — замедлители полимеризации. 231.
Ингибиторы, механизм действия их при растворении железа в кислотах. 201.
Ионы кислорода, механизм переноса в расплавленных силикатах. 479.
— —, энтропия гидратации. 1057.

Калия окислы, строение. 245.
Капельный электрод. IV. 1335.
Капли жидкие — исследование причины неслияния их при длительном контакте. 1045.
Карбонилы металлов, их устойчивость. 11.
Катализ гетерогенный в полимолекулярных адсорбционных слоях. 431.
Катализ ионно-органический, исследование методом теории активных ансамблей. I. 65
II. 85.
Катализ, принцип ансамбля и аггравации. 1413.
Катализ, стадийный. 1011.
Катализатор хромовый, структура. 459.
Катализаторы, отравление и модифицирование их. 1113.
Катод никелевый, исследование воздушной деполяризации. 849.
Кинетика выгорания углерода из стальной ванны. 1027.

Кинетика газовых реакций, теория динамического метода измерения. 449.
Кинетика каталитического процесса при нескольких катализаторах в гомогенной среде. 51.
Кинетика окисления сернистого газа на пятиокиси ванадия. 287.
Кинетика полимеризации углеводородов с сопряженной цепью. 1663.
Кинетика разложения тетрафторборатов в водных растворах. 549.
Кинетика реакции разложения амальгам щелочных металлов водой. 97.
— синтеза аммиака в изотермических условиях. 1177.
— аммиака на рутении. 1425.
Кинетика синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах. 927.
Кинетика химическая, солевой эффект. 277.
Кинетика хлористого аллила с серной кислотой. 545.
Кинетика экзотермических реакций. 1293
Кинетические переходные режимы реакций на пористых катализаторах. 1019.
Коагуляция и укрупнение частиц в золях. 301.
Красители, изменения спектров при адсорбции на минералах глин. 881.
Кристаллизации поля, систем «взаимные пары солей—вода». 863.
Кристаллизация твердых растворов, нарушение равновесия. 1449.
Кристаллическая структура. 879.

Литий хлористый,— коэффициенты активности в формамиде. 361.

Металлы жидкие, контактные потенциалы между ними. 1205
— —, поверхностное натяжение. 161.
Метилметакрилат, поверхностное натяжение при полимеризации 509.
Муравьиная кислота, строение. 978.

Натрий хлористый, коэффициенты активности в формамиде. 361.
Нафталин, электронные уровни и спектр поглощения. 529.
Никеля закись пиролитическая, каталитическая активность ее. 539.

Окисление простейших газов на тонкослойном серебре. 37.
Олово, кинетика катодного выделения. 219.

Пальмитиновая кислота, диэлектрические и абсорбционные коэффициенты. 703.
Перенапряжение водорода, теория. 589.
Пиперидин — вода, физико-химический анализ. 503.
Плавкость тройной системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$. 487.
Поверхностно-активные вещества, влияние их на движение на границе жидких сред. 1183.
Поверхностное натяжение водных растворов кислот и спиртов. 1403.
— — излучения 1081.
— — и кристаллизация. I. 613.
— — метилметакрилата при полимеризации. 509.
— — растворов расплавленных солей. II.707
III. 1387.
Полимеризации замедление, новый класс ингибиторов 231.
Полимеризация, кинетика двойного лучепреломления в потоке. 261.
— метилметакрилата под сверхвысоким давлением. 233.
— совместная, бутадиена с винилцианидом и альфаметилвинилцианидом. 1269.
Полимеризация углеводородов с сопряженной связью, кинетика. 1163.
Полярографические максимумы первого и второго рода. 365.
Полярографическое исследование в растворах, ртутные комплексы. 215.
Потенциалы, контактные. 1205.
Потенциалы падающих капель. 1033.
Потенциалы разложения бромидов металлов. 843.
Потенциалы электродные в неводных растворах. II. 839.

Равновесие в многокомпонентных системах. 1069.
Равновесие в системе железо — азот при высоких давлениях. 719.
Равновесия гетерогенные бинарных систем: этилен — углекислый газ, этилен — азот. 355.
Равновесия KCl — $NH_4H_2PO_4$ — —H_2O от —11,2° до +35° C. 119.
Разряд факельный, кинетические константы реакции окисления. 1299.
Раман-линии интенсивность их и строение органических соединений. 1125.
Растворимость азота и углекислоты в метаноле под давлением. 715.
Растворимость в водных тройных системах 749.
Растворимость газов в жидкостях под давлением. 745.
— — при высоких давлениях (система сернистый газ—азот). 349.
Растворимость солей. 377.
Растворы трехкомпонентные, двойных солей. 1471.
Растворы трехкомпонентные водные. 1481.
Рекристаллизационные процессы I. 569.
II. 575.
Рентгеновское исследование кристаллических фаз состава CdBr—CdJ_2. 777.
Ртуть, зависимость смачивания от природы растворителя. 819.
Ртуть, прилипание к стеклу в растворах электролитов. 675.
Селена, химическое сродство к водороду. 125.

Сенсибилизация оптическая галоидного серебра. IV. 12 7
Сенсибилизация оптическая, фотографической эмульсии. 15.
Серебро, окисление простейших газов на нем. 37.

Серебряный катод, изучение его в присутствии растворенного кислорода. 855.
Серы моноокись, формула. 1251.
— — кинетика промежуточного образования при окислении. 1259.
Сжимаемость газов при высоких давлениях и низких температурах. 1363.
Сложные реакции, теория. 659.
Советская физическая химия к XXX годовщине Великой Октябрьской социалистической революции. 1089.
Спектры поглощения и отражения листьев растений. I. 145.
Сплавы Al — Zn, строение. 785.
Сульфиамиды органические, дипольные моменты и структура. 633.
Сульфат натрия, свободная энергия. 1487
Сульфохлориды органические, дипольные моменты и структура. 411.

Токи падающих капель в электрическом поле. II. 953.

Углекислота, восстановление ее углем. 653.
Упругость диссоциации, аппарат для определения ее. 257.
Ф зовые переходы II рода 1461.
Флуоресценция паров бетанафтиламина, тушение ее посторонними газами. 1111.
Фосфоры щелочно-галоидные. 563.
Фотографическая чувствительность. 643.
Фотолиз бромистого серебра. 899.
— — — сенсибилизированного красителями. 907.
Фотополимеризация виниловых соединений. II. 25.
Фотосенсибилизаторы гетерогенные. 983.
Фотоэлектрический эффект, аномальный, внутренний. 1007.

Хлор, механизм гидролиза. 1159.
«Холодные пламена». 1263.

Цианиды, кристаллическое строение. 405; 521.

Электрод железный, поведение в щелочных растворах при низких температурах. 325.
Электрод окисно угольно-марганцевый, механизм действий. 469.
Электрод ртутный, измерение емкости. 463.
Электрод свинцовый, перенапряжение водорода. 581.
Электрод стеклянный, его свойства. 337.
Электрод угольно-марганцевый. 313.
Электролиты, движение твердых и жидких металлических частиц в их растворах. 397, 399, 689.
Электролиты, распределение их между твердой и жидкой фазами. 975.
Электролиты, термодинамические свойства растворов в формамиде. I. 361.
Электропроводность неводных растворов. 139, 141.
Электропроводность поверхностная, твердых диэлектриков. 1563
Электропроводность систем, вода — фенол — пиперидин хлораль. 735.
Электропроводность удельная, тройной системы. $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$. 825.
Энтропия веществ в кристаллическом состоянии. 629.
— ионов, вычисление для кристаллического состояния. 759.
Энергии резонанса шестичленных азотистых гетероциклов. 989.
Энергия собственных колебаний, поверхностное сгущение. 623.
Этилена окись, молекулярная рефракция. 913.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЫПУСК 1

В. А. Эпельбаум и Б. Ф. Ормонт. О некоторых свойствах реальных кристаллов нитрида ванадия. 3
Д. А. Поспехов. К вопросу об устойчивости карбонилов металлов. . . 11
Б. И. Степанов и П. В. Мейкляр. К теории оптической сенсибилизации фотографической эмульсии 15
Х. С. Багдасарьян. Фотополимеризация виниловых соединений. II. Фотополимеризация метилметакрилата. 25
С. М. Файнштейн. Механизм окисления простейших газов кислородом на тонкослойном серебре. 37
Г. А. Богданов. Кинетика каталитического процесса при совместном присутствии нескольких катализаторов в гомогенной среде 51
Т. А. Поспелова, И. Я. Шляпинтох, Н. И. Кобозев и Л. А. Николаев. Исследование ионно-органического катализа методом теории активных ансамблей. I. Исследование каталитической гидратации ацетилена по Кучерову 65
Е. Н. Мартинсон и Н. И. Кобозев. Исследование ионно-органического катализа методом теории активных ансамблей II. Исследование каталитической полимеризации ацетилена в виниловые производные. . . . 85
С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров. Кинетика реакции разложения амальгам щелочных металлов водой 97
А. А. Трапезников и М. Е. Липец. Исследование обменной адсорбции электролитов на кристаллах жирных кислот кондуктометрическим методом. III. 109
В. А. Полосин, М. И. Шахпаронов. Равновесие в системе KCl, $NH_4H_2PO_4$ — H_2O от —11,2° до +35°C. 119
А. Ф. Капустинский. И. А. Маколкин и Л. И. Кришталик. Химическое сродство селена к водороду и энергетика элементов шестой группы системы Менделеева 125

Предварительные сообщения и дискуссия

М. И. Батуев. Крылья линии Релея и водородная связь в жирных кислотах 137
Д. А. Поспехов. О некоторых исследованиях по электропроводности и вязкости неводных растворов. 139
Е. А. Горенбейн. Ответ на статью Д. А. Поспехова «О некоторых исследованиях по электропроводности». 141

ВЫПУСК 2

А. А. Ильина. Спектры поглощения и отражения листьев растений. I. 145
А. Г. Самойлович. К вопросу о поверхностном натяжении металлов. 161
Ф. Ф. Волькенштейн. К вопросу о взаимодействии адсорбированных молекул в связи с теорией адсорбции на неоднородных поверхностях. 163
Е. Н. Гапон. Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества. 179
Г. М. Панченков. Зависимость вязкости жидкостей от давления . . . 187
И. Г. Рысс. О растворимости гексафторосиликата калия. 197
В. А. Кузнецов и З. А. Иофа. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. 201
М. К. Щенникова, И. А. Коршунов. Полярографическое исследование некоторых комплексов ртути в растворах. 215
М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова. Влияние поверхностно-активных органических соединений на кинетику катодного выделения олова. 219
Г. Далецкий. О новом классе ингибиторов — замедлителей полимеризации. 231
Л. Верещагин, В. Деревицкая, З. Роговин. Исследование процесса полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлением 233

Предварительные сообщения и дискуссия

В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. Письмо в редакцию по поводу статьи Н. И. Кобозева, В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой. О возбужденной форме катодного водорода. Журнал физической химии, 20, 653, 1946. 241

ВЫПУСК 3

И. А. Казарновский и С. И. Райхштейн. Неорганические перекиси. XI. Высшие окислы калия. 245
С. И. Райхштейн и И. А. Казарновский. Аппарат для определения упругости диссоциации. 257
В. Цветков и Э. Фрисман. Двойное лучепреломление в потоке как метод изучения кинетики полимеризации. 261
Н. И. Кобозев и В. Н. Краснопольская. О новом виде солевого эффекта в химической кинетике. 277
Е. Л. Кричевская. Кинетика окисления сернистого газа на пятиокиси ванадия. 287
О. М. Тодес и В. В. Хрущев. К теории коагуляции и укрупнения частиц в золях. III. Кинетика укрупнения полидисперсной системы в вакууме. 301
Н. С. Криволуцкая, С. А. Темерин и П. Д. Луковцев. Влияние адсорбированного кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода. 313
Е. Калмыкова и С. Левина. Поведение железного электрода в щелочных растворах при низких температурах. 325
И. Платонова и С. Левина. Выделение водорода на железном катоде в щелочных растворах. 331
Л. Э. Левин. О некоторых свойствах стеклянного электрода. 337
С. И. Якубсон. Потенциалы разложения бромистого алюминия с галогенидами лития, натрия и калия в неводных растворителях. 343
Д. С. Циклис. Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях (система сернистый газ — азот). 349
Д. С. Циклис. Гетерогенные равновесия в бинарных системах (системы этилен — углекислый газ, этилен — азот). 355
Е. Н. Васенко. Термодинамические свойства растворов сильных электролитов в формамиде. I. Коэффициенты активности хлористого лития и хлористого натрия в формамиде. 361
Т. А. Крюкова. Полярографические максимумы первого и второго рода. 365
Е. Познер. Растворимость соли в присутствии одной и двух других солей с общим с ней ионом. 377
Е. Познер. Средний рациональный коэффициент активности соли в ее насыщенном растворе в присутствии одной или двух других с общим с ней ионом. 389
М. Е. Шишниашвили, В. А. Каргин и А. Л. Бацанадзе. Получение и исследование свойств основных солей алюминия. 391

Предварительные сообщения и дискуссия

Я. И. Бикерман. По поводу статьи А. Фрумкина и В. Левича «Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов». 397
А. Фрумкин и В. Левич. О письме Я. Бикермана. 399

ВЫПУСК 4

В. А. Поспелов и Г. С. Жданов. Кристаллическое строение цианидов. IV. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов $K\,Ru(CN)_6\,3H_2O$ (гексацианотриакворутенат калия) и $K_4Fe(CN)_6\,3H_2O$ (моноклинный тип). 405
Е. Н. Гурьянова. Дипольные моменты и структура органических сульфохлоридов. 411
А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий. Об одном возможном механизме взаимодействия адсорбированных атомов. 423
В. И. Гольданский. Гетерогенный катализ в полимолекулярных адсорбционных слоях. Равновесие этерификации в двухфазной системе. . . 431
Г. А. Богданов. Гомогенное разложение H_2O_2 под влиянием совместного присутствия $Na_2MoO_4Fe_2(SO_4)_3$ 439
С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн. К теории динамического метода измерения скоростей газовых реакций. 449
В. И. Оборин и Н. В. Лебедева. Структура хромового катализатора 459
Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин. Измерение емкости ртутного электрода в растворах хлоридов, бромидов и иодидов с помощью коммутаторного метода. 463
П. Д. Луковцев. К вопросу о механизме действия окисного угольно-марганцевого электрода. 469
О. Есин. О механизме переноса ионов кислорода в расплавленных силикатах. 479

Н. М. Тарасова. Плавкость тройной системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$ . . . 487
Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Трифонови | В. Р. Хачатурьян | Физико-химический анализ системы: вода — пиперидин. 503
В. Н. Рутовский и Е. Я Голышева. Поверхностное натяжение метилметакрилата при полимеризации. 509

Предварительные сообщения и дискуссия

М. Темкин. О логарифмической изотерме адсорбции. 517

ВЫПУСК 5

Г. С. Жданов, В. А. Поспелов. Кристаллическое строение цианидов. V. Определение элементарной ячейки и пространственной группы кристалла $K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (тетрагональный тип). 521
Г. С. Жданов и М. М. Уманский. Кристаллическое строение динитронафталинов. I. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов 1, 8-динитронафталина. . . . 523
Н. Г. Севастьянов, Г. С. Жданов и М. М. Уманский. Кристаллическое строение динитронафталинов. II. Рентгенографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы кристалла 1,5-динитронафталина. 525
Л. А. Блюменфельд. Электронные уровни и спектр поглощения нафталина. 529
Н. П. Кейер и С. З. Рогинский. О влиянии свободной энергии процесса приготовления на каталитическую активность пиролитической закиси никеля. 539
И. И. Иоффе и Л. М. Морозовская. Кинетика реакции хлористого аллила с серной кислотой. 545
И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая. Кинетика разложения тетрафтороборатов в водных растворах. 549
Ф. Д. Клемент. Влияние кислорода на процессы диффузии при возникновении щелочно-галоидных фосфоров. 563
Б. Ф. Ормонт. К теории рекристаллизационных процессов. 569
М. А. Хачванкян и Б. Ормонт. К теории рекристаллизационных процессов. II 575
Я. Колотыркин и Н. Бунэ. Перенапряжение водорода на свинцовом электроде и стационарный потенциал растворения свинца в серной кислоте. 581
П. Д. Луковцев. К теории водородного перенапряжения. 589
П. Луковцев и С. Левина. Перенапряжение водорода на никеле в щелочных растворах. 599
В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова. Поверхностное натяжение и кристаллизация. I. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей 613
А. Х. Брегер. О независимости поверхностного сгущения энергии собственных колебаний от формы тела. 623

Предварительные сообщения и дискуссия

К. Б. Яцимирский. О статье Е. Н. Гапона «О энтропии веществ в кристаллическом состоянии». 629

ВЫПУСК 6

Е. Н. Гурьянова. Дипольные моменты и структура органических сульфоамидов. 633
К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова. Новые данные о природе фотографической чувствительности. 643
О. А. Цуханова. Восстановление CO_2 углем на стенках углеродного канала. 653
С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн. К формальной теории совместных (сложных) реакций. 659
А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская. Прилипание ртути к стеклу в растворах электролитов. 675
В. Левич. Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. III. Общая теория. 689
М. С. Арефьев, Б. А. Агранат и А. П. Керман. Диэлектрические коэффициенты и коэффициенты адсорбции пальмитиновой кислоты. . . 703
В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей. II. 707
И. Р. Кричевский и Е. С. Лебедева. Растворимости азота и углекислого газа в метаноле под давлением. 715

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова. Система железо — азот при высоких давлениях. 719
Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев и Б. Я. Тейтельбаум. Электропроводность систем, образованных водой с фенолом, пиперидином и хлоралем. 735
М. Г. Гоникберг. Растворимость газов в жидкостях под давлением. 745
Н. К. Воскресенская и Г. Н. Янковская. К термодинамике растворимости в тройных водных соляных системах. 749

Предварительные сообщения и дискуссия

Е. Н. Гапон. К вопросу о вычислении стандартных энтропий ионов в кристаллическом состоянии. 759

ВЫПУСК 7

Е. Кондратьева и В. Кондратьев. Активные центры в пламени ацетилена. 761
Е. Кондратьева и В. Кондратьев. Активные центры в реакции горения окиси углерода. 769
З. Г. Пинскер и Е. Л. Лапидус. Исследование кристаллических фаз состава $CdBr_2$ — CdJ_2 и замечания к вопросу о переменной структуре. 777
Д. А. Петров и Т. А. Бадаева. Строение сплавов Al — Zn и структурные аналогии в других системах. 785
И. Годнев и В. Морозов. Термодинамически функции дивинила и константа равновесия реакции получения дивинила из спирта. 799
М. Г. Гоникберг. Вязкость газов при высоких давлениях. 811
И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин. Зависимость смачивания ртути от природы растворителя. 819
Н. М. Тарасова. Удельная электропроводность тройной системы $CdCl_2$ — KC —$PbCl_2$. 825
Я. Ф. Меженный. Электродные потенциалы в неводных растворах. II. Потенциалы натрия и калия в этилбромиде. 839
Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, В. Д. Рябоконь. Потенциалы разложения бромидов металлов в расплавленных бромистом натрии и бромистом калии как растворителе. 843
А. И. Красильщиков. Исследование воздушной деполяризации на никелевом катоде. 849
И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков. Изучение серебряного катода в присутствии растворенного кислорода. 855
Е. Познер. Поля кристаллизации систем — взаимные пары солей —вода 863

Предварительные сообщения и дискуссия

В. А. Поспелов и Г. С. Жданов. Кристаллическая структура $K_4Me(CN)_6\ 3H_2O$(Me = Fe, Ru). 879

ВЫПУСК 8

Н. Е. Веденеева. Изменения спектров красителей при адсорбции на минералах глин. 881
Н. Н. Степаненко, Б. А. Аграпат и В. Ф. Яковлев. Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты стеариновой и олеиновой кислот, определенные при различных температурах из растворов в циклогексане. 892
П. А. Ямпольский и С. М. Соловьев. Фотолиз бромистого серебра. 899
С. М. Соловьев и П. А. Ямпольский. Фотолиз бромистого серебра, сенсибилизированного красителями. 907
П. В. Зимаков. Особенности молекулярной рефракции окиси этилена 913
С. З. Рогинский и Т. Ф. Целлинская. Влияние свободной энергии процесса приготовления пиролитической закиси никеля на активированную адсорбцию. 919
М. Темкин и С. Киперман. О кинетике синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах. 927
А. Фрумкин и В. Левич. Движение твердых и жидких металлических частиц в электрическом поле. II. Токи падающих капель. 953
А. Грановская. Изменение малых давлений пара. IV. Давление пара двуосновных насыщенных кислот. 967
М. Г. Воронков. Растворимость и кинетика растворения ацетилена в винилбутиловом эфире 699
Б. Шулятиков. К вопросу распределения электролитов между твердой и жидкой фазами. 975

Предварительные сообщения и дискуссия

В. И. Веселовский. Применение светоэлектроохимического метода к исследованию гетерогенных фотосенсибилизаторов типа ZnO. 983
Г. П. Миклухин. О строении глиоксали и муравьиной кислоты. 987

ВЫПУСК 9

М. Е. Дяткина. Энергии систем с сопряженными двойными связями и гетероатомами. I. Энергии резонанса шестичленных азотистых гетероциклов 989
Б. Борщевский. Об аномальном внутреннем фотоэлектрическом эффекте. 1007
Б. П. Брунс. К вопросу о стадийном катализе. 1011
С. Я. Пшеженский. О переходных кинетических режимах при каталитических реакциях на пористых катализаторах. 1019
Л. А. Шварцман, А. М. Самарин и М. И. Темкин. Кинетика выгорания углерода из стальной ванны. 1027
И. Багоцкая и А. Фрумкин. Потенциалы падающих капель. . . 1033
П. С. Прохоров. Исследование причины неслияния жидких капель при длительном контакте. 1045
Е. Н. Гапон. Энтропия гидратации ионов. 1057
А. В. Сторонкин. Об условиях равновесия многокомпонентных систем. IV. 1069
А. Х. Брегер. Поверхностное натяжение излучения. 1081

Предварительные сообщения и дискуссия

А. И. Китайгородский. Строение аценафтена. 1085
Я. К. Сыркин. Валентные состояния в комплексах, присоединяющих обратимо кислород. 1087

ВЫПУСК 10

Советская физическая химия к XXX годовщине Великой Октябрьской социалистической революции. 1089
Б. С. Непорент. Тушение флуоресценции паров β-нафтиламина посторонними газами. 1111
П. П. Шорыгин. Интенсивность линий комбинационного рассеяния и строение органических соединений. 1125
Л. И. Авраменко. Реакции гидроксила с другими молекулами I. Реакция гидроксила с окисью углерода. 1135
С. З. Рогинский. Об отравлении и модифицировании контактов. . . . 1143
Е. А. Шилов и С. Н. Солодушенков. О механизме гидролиза хлора. 1159
П. С. Шантарович и С. С. Медведев. Кинетика полимеризации углеводородов с сопряженной связью. 1163
И. П. Сидоров и В. Д. Лившиц. Кинетика синтеза аммиака в изотермических условиях. 1177
А. Фрумкин и В. Левич. О влиянии поверхностно-активных веществ на движение на границе жидких сред. 1183
С. Карпачев и М. Смирнов. Контактные потенциалы между различными жидкими металлами. 1203
М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев. Адсорбируемость и физико-химические свойства парообразных веществ. 1213
А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова. Термодинамические свойства адсорбционных пленок на силикагеле. 1223

ВЫПУСК 11

С. М. Соловьев и П. А. Ямпольский. Исследования по оптической сенсибилизации галоидного серебра. VII. Спектры поглощения красителей-сенсибилизаторов в кристаллическом состоянии 1237
А. И. Финкельштейн. Эмпирическая формула для определения деформационных коэффициентов упругости и ее применение к расчету спектров. 1243
В. Г. Маркович и Н. М. Эмануэль. О формуле монооксиси серы. .
В. Г. Маркович и Н. М. Эмануэль. Кинетика промежуточного образования монооксиси серы при медленном окислении H_2S.
I. Исследование адсорбции парообразных веществ активными углями . 1251

А. С. Соколик, М. Я. Ген и С. А. Янтовский. Холодные пламена и двустадийное самовоспламенение в смесях бензола с воздухом 1263
Л. Гиндин, А. Абкин и С. Медведев. О механизме совместной полимеризации бутадиена с винилцианидом и α-метилвинилцианидом под влиянием перекиси бензоила. 1269
Э. А. Блюмберг и Д. А. Франк-Каменецкий. Термическая реакция ацетилена. IV. О природе периода индукции. 1239
И. Гольдман. О кинетике экзотермических реакций, протекающих в адиабатических условиях. 1293
К. Н. Мочалов. О связи кинетических констант реакций окисления азота в факельном разряде с некоторыми параметрами разряда. 1299
Н. Чирков. К вопросу о поверхностной электропроводности твердых диэлектриков. 1303
Ф. Ф. Волькенштейн. Электронные уровни атомов, адсорбированных на поверхности кристалла. I. 1317
А. Фрумкин и В. Левич. Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. IV. Максимумы на кривых ток — напряжение капельного электрода. 1335
М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич. Сорбция и структура активных углей. I. Исследование адсорбции органических паров. 1351
Я. С. Казарновский и И. П. Сидоров. Сжимаемость газов при высоких давлениях и низких температурах. 1363

ВЫПУСК 12

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Сорбция и структура активных углей. II. Исследование сорбции водяных паров. 1373
В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей III. 1387
Е. П. Чернева, К. А. Гольберт, А. А. Жуховицкий. Поверхностное натяжение водных растворов кислот и спиртов. 1403
Н. И. Кобозев. Принцип ансамбля и аггравации в катализе. III. О надструктурном факторе активности (Эффект аггравации в кинетике) 1413
С. Киперман. Кинетика синтеза аммиака на рутении. 1433
Д. А. Петров. Нарушение равновесия при кристаллизации твердых растворов. 1449
В. К. Семенченко. Фазовые переходы II рода и критические явления 1461
Е. Познер. Трехкомпонентные водные растворы, насыщенные двойными солями или смешанными кристаллами. 1471
Е. Познер. Трехкомпонентные водные растворы двойных солей, насыщенные смешанными кристаллами. 1481
И. А. Ландин. Свободная энергия образования из элементов твердого безводного сульфата натрия. 1487

Исправление к статье *И. П. Сидоров и В. Д. Лившиц* «Кинетика синтеза аммиака в изотермических условиях» Журнал физической химии 21, вып. 10, 1947

Стр. 1179, 2 формула сверху	Напечатано	Должно быть
	$I_z=\int_0^z \frac{z(1-z)^{1,5}\,dz}{(1+z)^4[L^2(1-z)^4-z^2]}$	$I(z)=\int_0^z \frac{z(1-z)^{1,5}\,dz}{(1+z)^4[L^2(1-z)^4-z^2]}$

Исправление к статье *А. С. Соколик, М. Я. Ген и С. А. Янтовского* «Холодные пламена и двустадийное самовоспламенение в смесях бензола с воздухом» Журнал физической химии 21, вып. 11, 1947.

Таблицу на стр. 1267 следует читать так:

Состав смеси α	n	$\gamma=E/R$	
		Для $T<580°$ C	Для $T>580°$ C
0,35	0,7—1,0	10400	27000
0,65	1,2—1,3	9000	30000

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 820 329